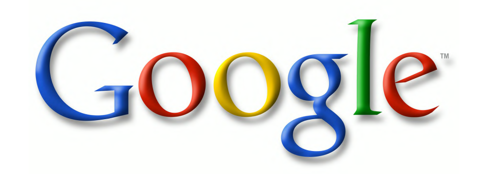
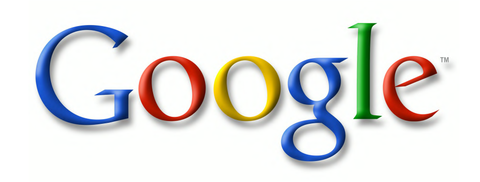

Google



FORMULAIRE

DE

MANIPULATIONS

ET D'ANALYSES CHIMIQUES

6

[redacted]

FORMULAIRE

DE

MANIPULATIONS

de Chimie générale et de Chimie industrielle

(NOTATION ATOMIQUE)

[comprenant les préparations et expériences classiques figurant au programme de la licence et un grand nombre de préparations industrielles, notamment celles des mordants et autres corps auxiliaires employés en teinture, avec leur mode d'application, des [principaux] colorants] minéraux, des produits médicinaux et photographiques, etc.

suivi

D'UN PRÉCIS D'ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE

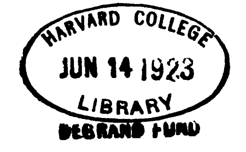
PAR

A. BEGHIN

Licencié ès sciences mathématiques et ès sciences physiques.
Professeur à l'Ecole Nationale des Arts Industriels de Roubaix.

PARIS
V[ve] CH. DUNOD ET P. VICQ, EDITEURS
49, Quai des Grands-Augustins, 49

1895


HARVARD COLLEGE
JUN 14 1923
LIBRARY

PRÉFACE

Sous le titre de « **Formulaire de Manipulations de Chimie générale et de Chimie industrielle** » *je me suis proposé de condenser, en un petit nombre de pages, les renseignements et données numériques nécessaires à la bonne exécution des préparations et analyses, les plus importantes, au point de vue scientifique ou industriel.*

La concision, que j'ai recherchée, sans préjudice de la clarté et de l'intérêt des matières, m'a fait renoncer aux longues descriptions d'appareils et d'opérations d'un usage courant qui, d'ailleurs, se connaissent suffisamment par la pratique. Toutefois, comme ce livre peut, pour plusieurs, suppléer un traité de Chimie, il m'a paru utile de comprendre, dans un chapitre préliminaire, les notions théoriques indispensables à l'intelligence du texte.

L'ouvrage est divisé en trois parties. Dans la première, consacrée à la **Chimie minérale**, *on étudie les corps simples, métalloïdes et métaux, puis leurs combinaisons hydrogénées, halogénées, oxygénées, sulfurées et azotées; cet ordre n'est modifié que pour les composés obtenus par le traitement des résidus. Dans les combinaisons oxygénées et sulfurées, les métaux précèdent les métalloïdes afin de pouvoir faire suivre les acides de leurs sels.*

La seconde partie traite des **composés organiques**, *dont les préparations peuvent être aisément reproduites au laboratoire et qui présentent un intérêt spécial par eux-mêmes ou par leurs applications.*

Un précis de **chimie analytique** *forme la troisième et dernière partie. Sous ce titre, figurent l'alcalimétrie, l'acidimétrie, la chlorométrie, l'analyse des eaux, les essais au chalumeau, la séparation et le dosage des bases dans les mélanges, la détermination et le dosage des acides, l'analyse élémentaire et les caractères distinctifs de quelques substances organiques.*

La division en leçons sépare des sujets distincts, plutôt qu'elle n'indique le travail d'un cours, essentiellement variable suivant les lieux et les programmes. L'ensemble des matières traitées correspond, en général, à deux années d'étude.

J'aurai atteint le but que je me suis proposé, si ce petit livre facilite à plusieurs les débuts d'une science dont les applications sont si nombreuses et si importantes.

Roubaix, 1er Décembre 1894.

A. BEGHIN.

TABLE DES MATIÈRES

CHIMIE MINÉRALE.

I. — MÉTALLOIDES ET MÉTAUX.

II. — COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DES MÉTALLOIDES.

III. — COMPOSÉS HALOGÉNÉS DES MÉTALLOIDES (*)

IV. — COMPOSÉS HALOGÉNÉS DES MÉTAUX

V. — COMPOSÉS OXYGÉNÉS ET SULFURÉS DES MÉTAUX

(Ce groupe comprend les principales bases, quelques acides et les sels formés par l'union de ces acides et de ces bases).

(*) On sous-entendra dans les sommaires des leçons suivantes les mots : propriétés et préparations.

VI. — COMPOSÉS OXYGÉNÉS ET SULFURÉS DES MÉTALLOIDES

Ce groupe comprend les principaux acides et les sels formés avec les bases du groupe précédent).

ANALYSE (1)

---

(1) *Essais et dosages, traités dans les leçons précédentes :*
Houille, p. 47 — Indigotine, p. 128 — Sucre, p. 229
Huile de ricin, p. 259 — Tannin, p. 274

FORMULAIRE

DE

MANIPULATIONS CHIMIQUES

PRÉLIMINAIRES

La **CHIMIE** est la science des transformations (1) de la matière.

La **PHYSIQUE** est principalement l'étude d'un fluide subtil et impondéral nommé *éther* (2), sous ses différentes manifestations : phénomènes calorifiques, phénomènes lumineux et phénomènes électriques.

On désigne sous le nom **d'éléments** ou de **corps simples** les corps dont on ne peut retirer qu'une seule espèce de matière. Il y a actuellement environ 70 corps réputés simples ; on les divise en **métalloïdes** et **métaux** (3).

(1) Nous ne comprenons pas, sous ce nom, les changements d'état : fusion, solidification, vaporisation, liquéfaction ; la transformation n'est ici qu'apparente, puisque l'état primitif renaît avec un simple retour de température.

(2) L'éther, dont il est question ici, n'a de commun que le nom avec les corps vulgairement appelés éthers étudiés plus loin.

(3) Les métalloïdes se distinguent des métaux par leur moindre éclat et leur moindre conductibilité pour la chaleur et l'électricité.

On admet que la matière est constituée de particules infiniment petites, invisibles et insécables que l'on désigne sous le nom d'**atomes** ; les atomes d'un même élément sont identiques en tous points, dimensions, poids, constitution, etc. Comme on ne dispose d'aucune force susceptible de modifier les atomes, il est impossible de transformer les éléments et de passer de l'un à l'autre.

En général, les atomes ne sont jamais isolés ; en vertu de causes inconnues mais qui agissent comme des forces intérieures, ils se rassemblent en groupes ou **molécules**. La molécule est l'extrême limite de la division mécanique d'un corps ; elle le caractérise et en détermine les propriétés qui dépendent du nombre, de la nature et du mode d'arrangement de ses parties constituantes ou atomes.

Les molécules d'un corps simple ou composé éprouvent parfois, sous l'influence plus ou moins manifeste de l'éther à l'état de chaleur, de lumière ou d'électricité, un changement dans leur constitution intime ; d'autres fois, par leurs actions mutuelles, des molécules hétérogènes échangent entre elles des atomes ou en mettent quelques-uns en liberté et ceux-ci forment aussitôt des molécules nouvelles.

Ces phénomènes, appelés actions chimiques, sont soumis aux lois suivantes :

« Principe du **travail maximum** (Berthelot). » — Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.

Lois numériques.

Loi des **poids ou de la conservation de la matière** (Lavoisier). Le poids d'un composé est égal à la somme des poids des composants.

Loi des **rapports constants ou des proportions définies** (Proust). Deux corps pour former un même composé se combinent dans des proportions invariables.

Loi des **rapports simples ou des proportions multiples** (Dalton). Lorsque deux corps forment plusieurs composés, il y a toujours un rapport simple entre les différents poids de l'un des corps qui s'unissent à un même poids de l'autre.

Loi des volumes (Gay-Lussac). Lorsque deux gaz se combinent, les volumes des composants, pris à la même température et à la même pression, sont en rapport simple entre eux et avec le volume du composé.

Corps combustibles ou électro-positifs, comburants ou électro-négatifs. — On distingue les fonctions respectives de deux corps, dans leur combinaison, par les noms de combustible et de comburant, dont la signification nous est indiquée par la combustion ordinaire, cas particulier de combinaison chimique où le comburant est l'air. Un courant électrique, plus ou moins intense, est capable de remettre en présence les éléments combinés, l'un se porte à l'électrode négative, il est dit le plus électro-positif, c'est le combustible; l'autre se porte à l'électrode positive et est dit le plus électro-négatif, c'est le comburant. Ces noms ne désignent que des propriétés relatives, un corps pouvant être électro-positif ou électro-négatif suivant celui en présence duquel il se trouve (1).

Poids moléculaires (2). — On admet que les gaz, à volumes égaux, renferment le même nombre de molécules (Ampère). Cette hypothèse s'appuie sur leurs propriétés physiques et sur la loi des volumes de Gay-Lussac.

---

(1) Voici, d'après Berzélius, le classement des éléments dans un ordre tel que l'un quelconque est électro-positif par rapport à ceux qui le précèdent et électro-négatif par rapport à ceux qui le suivent: oxygène, fluor, chlore, brome, iode, soufre, sélénium, tellure, azote, phosphore, carbone, bore, silicium, hydrogène et métaux.

(2) Les poids moléculaires ou atomiques échappent à nos moyens de mesure à cause de leur extrême petitesse ; il est donc impossible de les évaluer en unités ordinaires, soit en fraction de milligramme par exemple.

Le rapport des poids de volumes égaux d'un corps, pris sous l'état gazeux, et de l'hydrogène, élément gazeux, représente par conséquent, le poids de la molécule du corps, celle de l'hydrogène étant prise pour unité. Or, on prend plus ordinairement pour unité l'atome de cet élément, c'est-à-dire un poids moitié moindre ; on dit alors que **le poids moléculaire d'un gaz est égal au double de sa densité relative à l'hydrogène** (1).

Poids atomiques. — On prend, pour poids de l'atome ou atomique d'un élément, le plus grand commun diviseur des poids de cet élément contenus dans sa molécule et dans celles de ses divers composés.

Le nombre d'atomes de la molécule d'un élément s'obtient en divisant son poids moléculaire par son poids atomique.

Notation atomique (2). — L'objet de la notation chimique est de représenter les corps par des symboles qui en donnent la

---

(1) Généralement, les densités des gaz ou des vapeurs sont prises par rapport à l'air, qui pèse 14.44 fois plus que l'hydrogène. On obtient donc le poids moléculaire d'un corps en multipliant par 28.88 sa densité à l'état gazeux prise relativement à l'air.

(2) **Notation en équivalents.** — L'hypothèse des atomes qui explique et résume les lois des proportions définies et des proportions multiples n'est pas absolument nécessaire. On désigne, sous le nom d'équivalents, les nombres proportionnels suivant lesquels les corps se combinent ou se substituent l'un à l'autre dans les combinaisons ; on peut faire choix, comme équivalent principal, de l'un de ces nombres proportionnels et le substituer dans les symboles à l'atome. La détermination des équivalents principaux prête dans bien des cas à l'ambiguïté ; elle est en effet purement conventionnelle et l'on pourrait, sans inconvénient, les prendre égaux aux poids atomiques, mais, en général, la considération de similitude de propriétés entre corps analogues a déterminé le choix de façon à obtenir en même temps, la similitude des formules.

Dans la notation en équivalents, on sépare souvent l'acide de la base d'un sel (formules dualistiques) ; dans la notation atomique, on groupe quelquefois les atomes, d'une certaine manière, pour donner une représentation hypothétique de la molécule, basée sur le mode de production ou de décomposition du corps.

On passe de la notation en équivalents à la notation atomique, en doublant les exposants des éléments de valence impaire, excepté ceux de l'alu-

composition moléculaire. Les atomes sont désignés par la première lettre du nom de l'élément auquel ils appartiennent, affectée, en haut et à droite, d'un petit chiffre ou exposant, qui en indique le nombre (3). Lorsqu'il y a sujet à confusion, on fait usage de deux lettres, ou bien l'on prend les initiales du nom latin ou grec.

Quand une formule atomique ne contient que des éléments ayant deux atomes dans leur molécule, ce qui est le cas général, (4), elle représente la composition du corps en volumes gazeux.

Atomicité et valence. — Pour expliquer le fait des combinaisons, et particulièrement des combinaisons binaires, qui ne se produisent que suivant un nombre restreint de types, on peut admettre que les atomes sont le siège de forces qui se neutralisent dans les molécules, plus ou moins complètement, pour donner naissance à des corps plus ou moins stables.

On compare les atomes des différents éléments aux atomes d'hydrogène.

Un élément est dit *monovalent*, dans une combinaison, lorsque son atome n'est combiné ou ne s'est substitué qu'à un seul atome d'hydrogène.

Un élément est dit *bivalent ou divalent*, dans une combinaison, lorsque son atome est combiné à deux d'hydrogène ou d'un corps, généralement monovalent, ou bien s'est substitué à ces deux atomes.

---

minium, du gallium, de l'yttrium, de l'indium, de l'or, du niobium et du tantale, ou bien l'on dédouble ceux des éléments de valence paire et des sept éléments dénommés. C'est l'inverse, lorsqu'on veut écrire, dans la notation en équivalents, une formule atomique.

(3) Dans les formules des composés binaires, sauf de ceux de l'oxygène, du soufre, du sélénium et du tellure, nous écrirons, comme on l'énonce d'ailleurs, l'élément électro-négatif le premier.

(4) Exceptionnellement deux métalloïdes, le phosphore et l'arsenic, ont une molécule de 4 atomes et quelques métaux comme le zinc, le cadmium, le mercure..... n'ont qu'un atome dans leur molécule.

On distingue de même des éléments trivalents, tétravalents, pentavalents, hexavalents.

La valence d'un élément varie selon que ses forces atomiques sont plus ou moins complètement neutralisées, mais en général, elle conserve la même parité.

On désigne quelquefois, sous le nom d'atomicité, la valence qu'un élément possède dans ses composés les plus stables, composés dits saturés ; l'atomicité, ainsi définie, est le plus ordinairement la valence maxima. On distingue des éléments mono, di, tri, tétra, penta et hexatomiques.

Classification. — On peut regarder comme très probable, l'hypothèse que les atomes des différents éléments sont constitués d'une même matière plus ou moins condensée. L'atome, qui se manifeste à nous, serait une agglomération d'atomes primitifs, produite sous l'influence d'une force spéciale inconnue. Il existe, en effet, des relations remarquables, sensiblement vérifiées, entre un grand nombre de poids atomiques. En voici quelques-unes :

$2Mg = O^3$; $S = O^2$; $Se = 2Ca = O^5$; $Te = Cu + Zn = O^8$; $2Sr = O^{11}$; $Cd = O^7$; $2Ba = O^{17}$; $2Br = Cl + I$; $2Na = Li + K$; $2Sr = Ca + Ba$; $Co = Ni$; $Cd = Fe^2 = Si^4 = Az^8 = Li^{16}$; $Al = Gl^3$, etc

Mais il est impossible actuellement d'établir une classification rationnelle, basée sur ces considérations.

Le chimiste russe Mendelejeff a remarqué qu'en écrivant les éléments, par ordre croissant de poids atomiques, les mêmes propriétés paraissent se reproduire, après une période de sept. — Quelques corps, le fer, le nickel, le cobalt, le ruthénium, le rhodium, l'osmium, l'iridium, le platine ne peuvent prendre place dans ces groupes périodiques qui, d'autre part, présentent quelques vides, correspondants peut-être, à des éléments non connus.

Le tableau suivant donne une classification des éléments en familles naturelles avec les symboles représentatifs des atomes et leurs poids.

POIDS ATOMIQUES, NOTATIONS ET VALENCES ORDINAIRES DES ÉLÉMENTS.

	MONOVALENTS	DIVALENTS	TRIVALENTS OU PENTAVALENTS	TRIVALENTS	DI OU TÉTRAVALENTS	DI OU TÉTRAVALENTS
MÉTALLOÏDES	(1) HYDROGÈNE H = 1					
MÉTALLOÏDES	(2) FLUOR F = 19 CHLORE Cl = 85,5 BROME Br = 80 IODE I = 127	(3) OXYGÈNE O = 16 SOUFRE S = 32 SÉLÉNIUM Se = 79 TELLURE Te = 127	(4) (ou di) AZOTE Az = 14 PHOSPHORE P = 81 ARSENIC As = 75 ANTIMOINE Sb = 120	(5) BORE B = 11	(6) SILICIUM S = 28 CARBONE C = 12	
MÉTAUX	(7) LITHIUM Li = 7 SODIUM Na = 23 POTASSIUM K = 39 Rubidium Rb = 85 Césium Cs = 133	(8) CALCIUM Ca = 40 STRONTIUM Sr = 87.5 BARYUM Ba = 137	(10) Vanadium V = 51 Niobium Nb = 94 Tantale Ta = 182	(12) ALUMINIUM Al = 27 (13) Scandium Sc = 44 Yttrium Y = 89 Samarium Sa = 150 Erbium Er = 166 Ytterbium Yb = 173	(16) MANGANÈSE Mn = 55 FER Fe = 56 NICKEL Ni = 59 COBALT Co = 59	(19) Titane Ti = 50 Germanium Ge = 72 Zirconium Zr = 90 ÉTAIN Sn = 118 PLOMB Pb = 206,4 Thorium Th = 232
MÉTAUX		(9) Glucinium Gl = 9 MAGNÉSIUM Mg = 24 ZINC Zn = 65 CADMIUM Cd = 112	(11) BISMUTH Bi = 208	(14) (ou di) Gallium Ga = 70 Indium In = 113.4 (ou mono) Thallium Tl = 204	(17) CHROME Cr = 52 (ou hexa-valents.) Molybdène Mo = 96 Tungstène Tu = 184 Uranium U = 240 (18) Lanthane La = 138 Cérium Ce = 140 Didyme Di = 142	(20) Ruthénium Ru = 102,5 Rhodium Rh = 104 Palladium Pd = 106 Osmium Os = 191 Iridium Ir = 192,5 PLATINE Pt = 194.5
MÉTAUX	(15) ARGENT Ag = 108	(ou mono ?) CUIVRE Cu = 63 MERCURE Hg = 200		(ou mono) OR Au = 196.6		

Divisions de la Chimie. — On divise la chimie en deux parties : la *chimie minérale*, étude des corps simples et de leurs combinaisons, celles du carbone exceptées (1). La *chimie organique*, étude des combinaisons du carbone.

Acides et **anhydrides, bases, sels.** — On désigne, sous le nom *d'acides*, des corps composés hydrogénés, électro-négatifs ou comburants, vis-à-vis d'autres composés (généralement d'un métal et de l'oxygène ou du soufre), appelés *bases*, électro-positifs par rapport à eux, et avec lesquels ils sont susceptibles de se combiner pour produire de nouveaux corps appelés *sels*, avec élimination d'eau ou d'hydrogène sulfuré.

Les acides sont, par conséquent, *des composés hydrogénés dont l'hydrogène est remplaçable, en tout ou en partie, par un métal*. La proposition réciproque n'est pas exacte.

Les acides présentent encore quelques propriétés particulières, insuffisantes pour les définir : leur saveur rappelle celle du vinaigre ; ils rougissent la teinture bleue du tournesol et font virer au rouge l'orangé III (hélianthine); les bases ramènent les nuances primitives.

On désigne, sous le nom d'*anhydrides*, des corps qui se transforment en acides par simple addition d'eau ou d'hydrogène sulfuré. Les anhydrides peuvent se combiner aux bases pour former des sels, mais sans élimination d'aucun élément.

On distingue aussi des corps neutres, ni bases, ni acides ou anhydrides, et des corps indifférents, c'est-à-dire tantôt bases, tantôt acides ou anhydrides. L'eau est le type de ces derniers.

---

(1) On comprend souvent dans la chimie minérale, outre le carbone, ses combinaisons binaires halogénées, oxygénées et sulfurées, l'oxysulfure de carbone, le cyanogène et ses combinaisons halogénées, l'acide cyanhydrique et les carbures suivants : méthane, éthène, éthine et leurs dérivés halogénés.

Réactions. — On représente les réactions chimiques par des équations, en faisant figurer, dans le premier membre, les formules des corps mis en présence, précédées d'un coefficient indiquant le nombre des molécules réagissantes et dans le second membre, séparé du premier par le signe = (égale), les formules des corps produits (1).

Les réactions s'effectuent toujours conformément aux lois générales de la thermochimie découvertes par M. Berthelot.

La plus importante de ces lois est le principe du travail maximum, principe d'où résulte, comme conséquence, que toute action chimique, susceptible d'être accomplie sans l'intervention d'une énergie étrangère, se produit nécessairement, si elle dégage de la chaleur.

Lois de Berthollet.—Berthollet avait énoncé autrefois des lois spéciales aux actions mutuelles des acides, des bases et des sels, lois basées sur les phénomènes d'insolubilité et de volatilité ; ces lois sont beaucoup moins générales et se trouvent parfois en défaut ; néanmoins, elles sont souvent utiles pour prévoir les réactions.

---

(1) Pour déterminer le nombre respectif de molécules de chaque espèce, connaissant les produits de la réaction, on exprimera par des équations que les atomes des molécules primitives se retrouvent dans les molécules résultantes. Chaque élément donnera une équation, le nombre des inconnues sera égal au nombre d'espèces de molécules. Exemple : en faisant réagir à haute température C sur $(PO^3)^2Ca$ on obtient : $(PO^4)^2Ca^3$, $P^2O^7Ca^2$, CO et P. Ecrivons l'équation :

$$x\ (PO^3)^2Ca + y.\ C = X\ (PO^4)^2Ca^3 + Y\ P^2O^7Ca^2 + Z.CO + T.P$$

nous aurons 4 équations à résoudre en nombres entiers :

(P)	$2x = 2X + 2Y + T$	$x = 3X + 2Y$
(O)	$6x = 8X + 7Y + Z$	$y = Z = 10X + 5Y$
(Ca)	$x = 3X + 2Y$	$T = 4X + 2Y$
(C)	$y = Z$	

On exprimera les variables en fonction de deux quelconques, soit de X et Y ; pour avoir les nombres entiers les plus simples, il suffit de poser $X = Y = 1$, il en résulte $x = 3$; $y = Z = 15$; $T = 6$ et l'équation devient :

« $5\ (PO^3)^2Ca + 15\ C = (PO^4)^2Ca^3 + P^2O^7Ca^2 + 15\ CO + 6\ P.$ »

Un calcul élémentaire de proportions donne, au moyen de la table de la page 7, les poids des substances réagissantes correspondants à un poids ou à un volume donné d'une des substances produites, et inversement.

Action des acides sur les sels. — 1. — La décomposition d'un sel par un acide est complète, quand le nouvel acide est plus fixe que celui du sel.

2. — La décomposition d'un sel par un acide soluble est complète, quand l'acide de ce sel est insoluble.

3. — La décomposition d'un sel par un acide est complète, quand cet acide peut former avec la base du sel un composé insoluble.

Action des bases sur les sels. — 1. — Un sel dont la base est volatile est décomposé complètement par une base fixe.

2. — Un sel dont la base est insoluble est décomposé complètement par une base soluble.

3. — La décomposition d'un sel par une base est complète, quand cette base peut former avec l'acide du sel un composé insoluble.

Action des sels sur les sels. — 1. — Deux sels se décomposent complètement, lorsque de l'échange de leurs acides et de leurs bases peut résulter un sel plus volatil que ceux mis en présence.

2.— Deux sels, en dissolution, se décomposent complètement, quand de l'échange des bases et des acides peut résulter un composé insoluble dans les circonstances où l'on opère.

Action de l'électricité sur les sels. — L'action de l'électricité sur les sels, en laissant de côté les effets secondaires dûs aux dissolvants, doit être envisagée, en général, comme la résultante de plusieurs décompositions simultanées, sauf, bien entendu, dans le cas des sels binaires. Prenons, par exemple, la décomposition du sulfate de potasse ; nous pouvons la représenter figurativement comme suit :

$$SO^3,K^2O \text{ ou } SO^4K^2 = (\overset{+}{SO^3}) + (\overset{-}{K^2O}) = \underbrace{(\overset{+}{SO^3}) + (\overset{+}{O})} + (\overset{-}{K^2})$$

Souvent le phénomène est plus complexe encore et l'acide subit lui-même une décomposition.

NOMENCLATURE DES CORPS COMPOSÉS MINÉRAUX.

(A). Composés de métaux exclusivement. — On les désigne sous le nom d'alliage, en indiquant les métaux qui les constituent. Ex : alliage de cuivre, d'étain et de zinc.

Si l'alliage contient du mercure, on se dispense de rappeler ce métal, mais on remplace le mot alliage par celui d'amalgame. Ex : amalgame d'argent.

(B). Composés de métalloïdes seuls ou de métalloïdes et métaux.

I. — *Composés binaires non acides.* — On énonce d'abord le nom, plus ou moins modifié et généralement terminé par ure, de l'élément électro-négatif et on le fait suivre du nom de l'élément électro-positif.

Ainsi on dira : fluorure, chlorure, bromure, iodure, oxyde, sulfure, séléniure, tellurure, borure, carbure, siliciure, azoture, phosphure, arséniure, antimoniure de (nom de l'autre élément).

Lorsque deux éléments forment plusieurs composés, on les distinguera par les préfixes sous, proto, sesqui, bi, tri, tétra, penta, per, ou par les terminaisons eux et ique. Si pour 1 partie de l'élément combustible, il y a moins de 1 p^ie^ du comburant, on emploiera le préfixe sous ; s'il y en a 1 p^ie^, proto ; pour 1 1/2 p^ie^, sesqui ; pour 2 p^ies^, bi; pour 3 p^ies^, tri ; etc. et enfin per, pour la combinaison qui renferme le plus du comburant. Ex : sesquichlorure de fer ou perchlorure de fer.

En règle générale, les parties devraient indiquer des atomes ; mais à cause de l'ancienne notation, il arrive quelquefois qu'elles désignent des équivalents, les noms nouveaux n'ayant pas encore prévalus : ainsi on dit souvent protoxyde d'azote, au lieu de sous-oxyde d'azote ou oxyde azoteux.

Exceptions. — Certains corps ont reçu des noms particuliers ; ainsi on dit eau au lieu de sous-oxyde d'hydrogène, ammoniaque au lieu de azoture d'hydrogène ; cyanogène pour azoture de carbone ; les carbures d'hydrogène ont aussi des noms spéciaux. Les noms de potasse, soude, lithine, chaux, baryte, strontiane, magnésie, alumine désignent les oxydes de potassium, sodium, lithium, calcium, baryum, strontium, magnésium, aluminium.

II. *Composés binaires acides ou anhydrides et composés ternaires acides.* — On les nomme en faisant suivre le mot anhydride ou le mot acide d'un nom composé qu'on termine par ique, des deux éléments constituant, le plus électronégatif étant nommé d'abord. Dans un acide ternaire, on ne considère que les éléments de l'anhydride correspondant.

Ainsi les acides hydrogénés sont les suivants : acides fluorhydrique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfhydrique, sélénhydrique, tellurhydrique, azothydrique, cyanhydrique (1). Le soufre forme les acides sulfocarbonique, sulfostannique, etc.

Les acides les plus importants sont ceux où entre l'oxygène ; on se dispense de rappeler, dans le nom, cet élément qui reste sous-entendu, ainsi les métalloïdes forment avec lui les acides et les anhydrides chlorique, bromique, iodique, sulfurique, sélénique, tellurique, borique, carbonique, silicique, azotique, phosphorique, arsénique, antimonique.

Il arrive souvent qu'un élément forme avec l'oxygène plusieurs acides ou anhydrides ; s'il y en a deux, en emploie pour le moins oxygéné la finale eux et pour l'autre la finale ique ; s'il y en a davantage, on se sert des préfixes hypo qui signifie moins et per qui signifie plus. On peut ainsi en nommer six (2), qui sont par quantité croissante d'oxygène : l'acide

(1) Composé ternaire.

(2) Pour le soufre, cette nomenclature est même insuffisante vu le grand nombre d'acides et l'on a créé des noms spéciaux

ou l'anhydride hypo-eux ; l'acide ou l'anhydride-eux; l'acide ou l'anhydride per-eux ; l'acide ou l'anhydride hypo-ique ; l'acide ou l'anhydride-ique ; l'acide ou l'anhydride per-ique. Le trait représente le nom de l'élément combiné à l'oxygène.

III. *Sels.* — On fait suivre le nom de l'acide ou de l'anhydride de celui de la base, en les séparant par la particule *de*, et en changeant la finale eux (quelquefois ureux ou oreux) en ite, et la finale ique (quelquefois urique ou orique) en ate. Exemples :

Acide ou anhydride sulfocarbonique + sulfure de potassium se nomme sulfocarbonate de sulfure de potassium.

Acide ou anhydride phosphorique + chaux se nomme phosphate de chaux.

Acide ou anhydride hyposulfureux + protoxyde de fer se nomme hyposulfite de protoxyde de fer.

Acide ou anhydride azotique + oxyde de zinc se nomme azotate d'oxyde de zinc ou simplement azotate de zinc.

Quand un métal ne forme qu'une base avec l'oxygène, ce qui est le cas général, on peut remplacer, dans le nom de l'acide, le nom de la base par celui du métal.

Certains acides peuvent se combiner, en plusieurs proportions, avec une même base. S'il y a 1 $^1/_2$, 2, 3 fois la quantité d'acide qui produit un sel neutre, on affecte le nom du sel des préfixes sesqui, bi, tri ; de même, s'il y a 1 $^1/_2$, 2, 3 fois la quantité de base, on fait suivre le nom de l'acide du sel des mots *sesquibasique*, *bibasique*, *tribasique*.

Les sels neutres peuvent se définir : ceux dont tout l'hydrogène de l'acide a été remplacé par un métal ; les sels acides : ceux qui contiennent encore de l'hydrogène remplaçable.

Les sels formés par les acides qui ne contiennent ni les éléments de l'eau, ni ceux de l'hydrogène sulfuré, sont des composés binaires, dont la nomenclature a été indiquée plus haut.

Les combinaisons de l'eau avec les bases se désignent sous le nom d'hydrates; celles de l'hydrogène sulfuré, de sulfhydrates.

CONSTITUTION MOLÉCULAIRE HYPOTHÉTIQUE DE QUELQUES COMPOSÉS MINÉRAUX.

Acide chlorhydrique Cl — H; chlorure de potassium Cl — K; chlorure cuivreux Cl — Cu — Cu — Cl; chlorure cuivrique $Cu = Cl^2$; chlorure ferreux $Fe = Cl^2$; chlorure ferrique ou perchlorure de fer Cl–Fe(Cl)(Cl)–Fe(Cl)(Cl)–Cl; tétrachlorure de platine Cl–Pt(Cl)(Cl)–Cl; chlorure double de platine et de potassium Cl–K=Pt(K–Cl)(K–Cl)=K–Cl; chlorure d'aluminium à 440° Cl–Al(Cl)(Cl)–Al(Cl)(Cl)–Cl; à très haute température Al(Cl)(Cl)–Cl; chlorure d'aluminium ammoniacal (H³≡Az, H³≡Az)>Al≡Cl³; chlorures d'uranium 1° tri: Cl–U(Cl)(Cl)=U(Cl)(Cl)–Cl; 2° tétra: Cl²=U(Cl)–U(Cl)=Cl²; 3° penta: Cl²=U(Cl)–U(Cl)=Cl³; hydrure de potassium K–K–H / K–K–H; eau H–O–H; ozone (O, O–O cycle); ammoniaque Az(H)(H)(H) *hydrazine* H²=Az–Az=H²; acide azothydrique (Az≡Az)>Az–H; chlorhydrate d'ammoniaque Az(H)(H)(H)(H)(Cl); alumine Al(O)(O)(O)Al; sesquioxyde de fer O(Fe)(O)(Fe)O; anhydride sulfureux S(O)(O); acide

sulfurique hydraté $S\begin{cases}O-O-H\\O-O-H\end{cases}$; acide thiosulfurique ou hyposulfureux $S\begin{cases}O-O-H\\O-S-H\end{cases}$; sulfate d'ammoniaque $S\begin{cases}O-O-Az\equiv H^4\\O-O-Az\equiv H^4\end{cases}$;

sulfate de plomb $S\begin{cases}O-O\\O-O\end{cases}Pb$; sulfate de nitrosyle $S\begin{cases}O-O-Az=O\\O-O-H\end{cases}$;

sous-oxyde d'azote $-Az-Az-$ (avec O) (*) ; protoxyde d'azote (ancien bioxyde) $>Az-$ (=O) (*) ;

bioxyde ou peroxyde d'azote $-Az-$ (O, O) (*) ; acide hypoazoteux $\begin{matrix}Az-O-H\\ \|\\ Az-O-H\end{matrix}$;

anhydride azotique $\begin{matrix}O=Az-O\\ \|\\ O=Az-O\end{matrix}>O$; acide azotique $O=Az-O-O-H$;

bioxyde ou peroxyde de chlore (**) $-Cl$ (O, O) ;

phosphore : P_4 (tétraèdre) ; acide hypophosphorique $\begin{matrix}H-O-P-O-O-H\\ |\\ H-O-P-O-O-H\end{matrix}$;

acide phosphorique $O=P\begin{cases}O-H\\O-H\\O-H\end{cases}$; bichromate de potasse $\begin{matrix}Cr\begin{cases}O-O-K\\O\end{cases}\\ \quad >O\\ Cr\begin{cases}O\\O-O-K\end{cases}\end{matrix}$

(*) On peut supposer que, dans ces molécules, les trois forces non agissantes ont une résultante nulle et par conséquent s'équilibrent elles-mêmes. Ce cas se présente rarement, tandis que celui de deux forces égales et opposées qui s'annihilent, dans un même atome, est très fréquent ; il arrive pour l'azote lui-même dans l'ammoniaque AzH^3, pour le phosphore dans l'hydrogène phosphoré, pour le fer dans le protochlorure Cl^2Fe, pour le mercure, le zinc, le cadmium, dans leurs molécules respectives, etc.

(**) Les molécules, comme ClO^2, qui contiennent des forces non équilibrées, sont très instables ; ainsi ClO^2 traité par KHO donne ClO^2K et ClO^3K.

NOMENCLATURE, FORMULES GÉNÉRALES ET GROUPES FONCTIONNELS DES PRINCIPAUX COMPOSÉS ORGANIQUES

On appelle radical, un groupe d'atomes, qui peut se transporter, sans modifications, d'une molécule à une autre.

Carbures d'hydrogène. — Les carburos d'hydrogène sont compris dans la formule générale $C^m H^{2(m+1-p)}$ où m et p sont des nombres entiers quelconques ($m > 1$ ou $m = 1$; $p > 0$ ou $p = o$). On les divise en deux grandes familles : les carbures arborescents et les carbures à chaîne fermée.

$P = 0$ — $\mathbf{C^m H^{2m+2}}$. Cette formule comprend les carbures saturés normaux ; on les désigne sous les noms de méthane (CH^4), éthane (C^2H^6), propane (C^3H^8) butane (C^4H^{10}), pentane (C^5H^{12}), hexane (C^6H^{14}), heptane (C^7H^{16}), octane ($C^8 H^{18}$), nonane (C^9H^{20}), décane ($C^{10}H^{22}$), etc.

Les carbures à chaîne arborescente sont regardés comme dérivés des carbures normaux et on rapporte leur nom à la chaîne la plus longue qu'on puisse établir dans leur formule, en y ajoutant la désignation des chaînes latérales ou radicaux dont les noms sont formés, en changeant la finale ane des carbures correspondants en yle.

```
ex : CH³ — CH² — CH — CH³   éthylbutane.
                 I
                 CH²
                 I
                 CH³
```

Lorsqu'un radical hydrocarboné est introduit dans une chaîne latérale, on emploie la terminaison o au lieu de yle.

On indique la position des chaînes latérales, en numérotant les atomes de carbone de la chaîne principale ; on énonce

alors le chiffre correspondant au point d'attache, aussitôt après le nom de la chaîne latérale.

ex : le corps $CH^3 - CH - CH^2 - CH^2 - CH^3$ se nomme métho éthyl-2-pentane.

```
CH³ — CH — CH² — CH² — CH³
 1    2     3     4     5
      I
      CH — CH³
      I
      CH³
```

P = 1 — $C^m H^{2m}$. — On nomme les carbures de cette série en remplaçant la finale ane, qui désigne la précédente, par ène. — Ainsi l'on a l'éthène (éthylène) (C^2H^4), le propène (propylène) (C^3H^6), le butène (butylène) (C^4H^8), le pentène (amylène) C^5H^{10}), etc.

Les noms des radicaux, dérivés des carbures non saturés, c'est-à-dire présentant des liaisons multiples, s'obtiennent en ajoutant la finale yle au nom de ces carbures.

P = 2. — $C^m H^{2m-2}$. — On nomme les carbures de cette série, qui ne possèdent qu'une seule triple liaison, en remplaçant la finale ane par ine. Ex : éthine (acétylène) ($C^2 H^2$); propine (allylène) ($C^3 H^4$) ; butine (crotonylène) ($C^4 H^6$) ; pentine (valérylène) ($C^5 H^8$), etc.

On termine, en diène, les carbures possédant deux doubles liaisons; en triène, ceux qui en possèdent trois; en diine, triine, etc., les carbures ayant plusieurs triples liaisons; en énine, diénine, etc., ceux qui ont simultanément des doubles et des triples liaisons.

Alcools ou phénols n-atomiques $C^m H^{2(m+1-p)} O^n$. — On les distingue en *alcools primaires*, caractérisés par la présence du groupe CH^2.OH substitué au groupe CH^3 d'un carbure ; *alcools secondaires*, par le groupe CH.OH substitué au groupe CH^2 ; *alcools tertiaires*, par le groupe C.OH substitué au groupe CH. — La substitution de C.OH, à CH dans une chaîne fermée, caractérise la fonction phénol.

Le nom des alcools et phénols se forme en ajoutant la terminaison ol aux carbures dont ils dérivent. Pour les alcools et phénols polyatomiques, on emploie les suffixes diol, thiol, etc.

ex : $\underset{1}{CH^3} — \underset{\underset{CH^3}{|^2}}{COH} — \underset{\underset{CH^3}{|^3}}{COH} — \underset{4}{CH^3}$ se nomme le diméthyl-2-3- butane diol 2.3

Les mercaptans se nomment de même, en remplaçant la finale ol par thiol.

Aldéhydes et cétones de degré n : $C^mH^{2(m+1-p)-2n}O^n$. — Ces composés sont obtenus par substitution de n atomes d'oxygène à 2 n atomes d'hydrogène, dans un carbure arborescent. Le groupe fonctionnel des aldéhydes est CHO ; il est monovalent et dérive par substitution du groupe CH^3 d'un carbure. Celui des cétones est CO ; il est divalent et dérive par substitution d'un groupe CH^2. Une aldéhyde et une cétone de même degré, dérivées du même carbure, sont isomères.

Les aldéhydes sont désignées par le suffixe al, ajouté au nom du carbure dont elles dérivent ; les aldéhydes sulfurées par le suffixe thial.

Les cétones sont désignées par la terminaison one ; les dicétones, tricétones par les terminaisons dione, trione. Les cétones sulfurées par la finale thione.

Quinones. — Composés obtenus par substitution de n atomes d'oxygène à 2 n atomes d'hydrogène d'un carbure de la deuxième famille.

Hydroquinones. — Composés obtenus par addition de 2 atomes d'hydrogène aux précédents.

Acides n-basiques $C^mH^{2(m+1-p)-2n}O^{2n}$.

La fonction acide est caractérisée par le groupe monovalent CO.OH.

Le nom des acides de la série grasse est formé en ajoutant le suffixe oïque aux carbures correspondants. Pour les acides polybasiques, on emploiera les suffixes dioïque, trioïque, tétroïque.

n — Amines. $C^mH^{2(m+1-p)-n}(AzH^2)^n$.

On les distingue en amines primaires, secondaires et tertiaires, suivant qu'elles contiennent les groupes $CH^2—AzH^2$; $CH—AzH^2$; $C—AzH^2$ substitués respectivement aux groupes CH^3, CH^2, CH des carbures. — On les nomme en faisant précéder le mot amine du nom du radical auquel il se trouve combiné.

Amides. $C^mH^{2(m+1-p)-3n}O^n(AzH^2)^n$.

Le groupe fonctionnel des amides est $CO.AzH^2$. Il dérive de celui des acides :

$$CO.OH + AzH^3 = CO.AzH^2 + H^2O.$$

Leur nom s'obtient en faisant suivre le nom du carbure du mot amide.

Ethers. — 1° (acide + alcool — nH^2O); 2° (alcool + alcool — nH^2O).

Composés diazoïques et azoïques.

Composés diazoïques. — $C^6R^5, Az : Az. A$. On représente par R une unité chimique quelconque, simple ou composée ($Cl, Br, I, H, C^nH^{2n-1}, CO^2H$, etc.) et par A un acide quelconque (hydracide ou oxacide) diminué de H [$A = ClH — H$; $A = AzO^3H — H$; $A = SO^4H^2 — H$, etc.].

Composés diazoamidés ou amidodiazoïques :

$$C^6R^5. Az: Az.AzH. C^6R^5.$$

Hydrazines. $C^mH^{2(m-p)+1}. AzH. AzH^2$.

Composés azoïques. $C^6R^5. Az : Az. C^6R^5$.

Composés oxyazoïques. $\begin{matrix} C^6R^5. Az \\ | \\ C^6R^5. Az \end{matrix} > O$

Composés hydrazoïques. $\begin{matrix} C^6R^5. AzH \\ C^6R^5. AzH \end{matrix} >$

Principaux carbures à chaîne fermée.

Benzène. — Le benzène C^6H^6 ou un benzène C^6R^6 n'a qu'un dérivé monosubstitué C^6R^5S ; 3 dérivés disubstitués $C^6R^4S_1T_2$ (dérivé ortho) ; $C^6R^4S_1T_3$ (dérivé méta) ; $C^6R^4S_1T_4$ (dérivé para) — 10 dérivés trisubstitués de la forme C^6R^3STU, 3 seulement si les 3 unités substituées sont de même nature.

Naphtalène. Le naphtalène a deux dérivés isomères monosubstitués.

Phénanthrène. *Anthracène.*

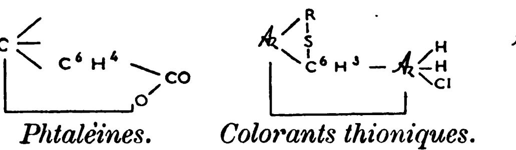
Groupes chromophores des principaux colorants.

AzO^2 *Colorants nitrés.*

— Az = Az — *Colorants azoïques.*

$<^{CO}_{CO}>$ *Colorants dérivés de l'anthraquinone.*

Colorants dérivés de la rosaniline ou $(COH) \leqslant C^6H^4 . AzH^2 . HCl$



Phtaléines. *Colorants thioniques.* *Safranines.*

PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE MINÉRALE

I. — MÉTALLOIDES & MÉTAUX.

PREMIÈRE LEÇON. — Hydrogène. — Propriétés, préparations et purification. — Expériences : légèreté, combustibilité, harmonica chimique, diffusibilité. — Réductions. — Résidus : Sulfate et chlorure de zinc.

HYDROGÈNE.

$$H^2 = 2$$

Propriétés physiques. — (1) Gaz incolore, inodore, insipide:

$$D^{0}_{76} = 0,06947 \; ; \; P^{0}_{76}(\text{litre}) = 0,0898$$

$$V^{0}_{76}(1\,g) = 11^{\text{lit}}135 \; ; \; S^{0}_{76}(\text{eàu}) = 0^{l},019.^{cc}3$$

$$t = -175 \; ; \quad \omega = 99$$

---

(1) D^{0}_{76} signifie densité à 0° et à la pression 76 ; P^{o}_{76} le poids de 1 litre dans les mêmes conditions ; V le volume de 1 gr. ; S le poids du sel susceptible de se dissoudre dans 1 partie d'eau. — E le point d'ébullition, F le point de fusion ; t la température critique, ω la pression correspondante. Les proportions des liquides sont données en centim. cubes. — Pour chaque corps, le poids moléculaire est indiqué à la suite de la formule.

Préparations. — *Préparation ordinaire.* — Dans un col droit, muni d'un bouchon à deux trous, ou dans un flacon à deux tubulures, on introduit 100 gr. zinc ou 100 gr. fer. — On ajuste un tube à dégagement et un tube de sûreté, et par ce dernier, on verse un mélange de 50 Cent. cubes d'acide sulfurique et 450 Cent. cubes d'eau, ou de 150 Cent. cubes d'acide chlorhydrique et 350 Cent. cubes d'eau, par petites portions, de façon à maintenir la réaction sensiblement constante (2g.91 de zinc donnent 1 litre de gaz).

$$Zn + 2\,ClH = H^2 + Cl^2Zn$$
$$Zn + SO^4H^2 = H^2 + SO^4Zn$$

Autres procédés: 1° Réaction du sodium sur l'eau:

$$Na^2 + 2H^2O = H^2 + Na^2O,H^2O.$$

2° Passage d'un courant de vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge : $3\,Fe + 4H^2O = H^2 + Fe^3O^4$.

3° Action des solutions alcalines bouillantes sur le fer, le zinc ou l'étain : $Zn + 2KHO = ZnO^2K^2 + H^2$.

4° Action de la potasse fondue sur l'acide oxalique:

$$C^2O^2(OH)^2 + 2KHO = 2CO^3K^2 + 2H^2O + H^2$$

Purification. — 1er *procédé.*— On fait passer le gaz, à travers un tube réfractaire, contenant du cuivre chauffé au rouge.

2e *procédé.* — Le gaz est dirigé dans deux laveurs contenant le premier, une solution concentrée de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$), additionnée d'un peu d'acide sulfurique (SO^4H^2), le second, une solution concentrée de permanganate ($Mn^2O^8K^2$), fortement alcalinisée par la soude caustique (NaHO).

Expériences.

1° *Légèreté.* — Ascension de bulles de savon gonflées d'hydrogène. — Eprouvettes d'air et d'hydrogène superposées et retournées, l'hydrogène monte dans l'éprouvette supérieure.

2° *Gaz combustible et non comburant.* — Lampe philosophique : on allume le gaz à l'extrémité d'un tube droit effilé,

remplaçant le tube à dégagement, destiné à le recueillir sur la cuve à eau ; mais il est nécessaire, sous peine d'explosion, d'attendre que l'air soit complètement expulsé de l'appareil (environ après 5 minutes). La combustion produit de l'eau :

$$H^2 + O = H^2O.$$

3° *Harmonica chimique.* — C'est le son produit par la flamme de l'hydrogène, qu'on entoure d'un tube assez long et de gros diamètre.

4° *Diffusibilité.* — 1° On dirige un courant d'hydrogène, sous une cloche, où l'on a placé un vase poreux, muni d'un tube en U, contenant de l'eau rougie ; la dépression du liquide, dans le tube du côté du vase poreux, indique une augmentation de pression intérieure, produite par le gaz ; — 2° On ajuste, sur un vase poreux, un tube droit plongeant dans une cuvette d'eau colorée et un tube pour l'arrivée de l'hydrogène. Ce dernier étant fermé brusquement, le liquide monte dans le tube droit.

5° *Réductions.*

L'hydrogène lavé à l'eau, puis desséché par un passage dans une éprouvette à chlorure de calcium, est dirigé dans un tube en verre vert légèrement chauffé et contenant la substance à réduire.

a) Sesquioxyde de fer. — On prend environ 2gr. de ce corps récemment précipité et desséché, mais non calciné. — Le fer très divisé, obtenu par réduction, s'enflamme lorsqu'on le projette dans l'air (fer pyrophorique).

$$Fe^2O^3 + 3H^2 = 2\,Fe + 3H^2O.$$

b) Protoxyde de cuivre. — Même disposition :

$$CuO + H^2 = Cu + H^2O.$$

c) Trisulfure d'antimoine. — Même disposition. On le chauffe au-dessous du point de fusion : $Sb^2S^3 + 3H^2 = Sb^2 + 3H^2S$.

d) Bioxyde de manganèse. — $MnO^2 + H^2 = MnO + H^2O$.

e) Le bioxyde de baryum (BaO^2), chauffé dans un tube de verre revêtu intérieurement de mica, est réduit, avec une lumière verte très éclatante, par l'hydrogène.

Résidus.

SULFATE DE ZINC.

$$SO^4Zn + 7\ H^2O = 287\ ;\quad D = 2{,}015\ ;\quad S_{10}\ (eau) = 1{,}38$$

La liqueur, provenant du traitement du zinc par l'acide sulfurique (SO^4H^2) dilué, est additionnée de craie (CO^3Ca) pulvérisée, jusqu'à cessation d'effervescence. — SO^4H^2 en excès, attaque CO^3Ca, dégage du gaz carbonique (CO^2) et forme du sulfate de chaux (SO^4Ca) insoluble. On décante, on porte à l'ébullition et on verse quelques grammes d'hypochlorite de calcium (Cl^2O^2Ca) délayé dans l'eau. Le sesquioxyde de fer (Fe^2O^3) est précipité. On filtre ; on évapore les liqueurs filtrées, jusqu'à la densité de 1,45 (45°Bé) à l'ébullition. On abandonne au refroidissement lent, pendant 1 à 2 jours. Le sel cristallise. On décante l'eau mère, on égoutte les cristaux déposés et on les sèche à l'air, en évitant l'efflorescence.

CHLORURE DE ZINC.

$$Cl^2Zn = 136$$

$$D = 2{,}75\ ;\ S\ (eau) = 3\ ;\ F = 262^\circ\ ;\ E = 710^\circ$$

La liqueur, provenant du traitement du zinc par l'acide chlorhydrique dilué (ClH), est décantée, filtrée, évaporée à consistance de sirop épais ; le résidu est repris par l'eau et additionné d'eau de chlore, puis d'oxyde de zinc (ZnO) ; enfin on porte la liqueur à l'ébullition ; Fe^2O^3 est précipité. On filtre, on acidule par un peu de ClH, on évapore, dans une capsule, au rouge sombre ; le produit se solidifie par refroidissement.

DEUXIÈME LEÇON. — Chlore. — Propriétés et préparations. — Expériences: gaz comburant et non combustible; oxydations produites par le chlore; décolorations; préparation du chlorate et du perchlorate de potasse, du chlorate de soude et de l'eau de Javel. — Résidus: chlorure et sulfate de manganèse; bimanganite de chaux; bioxyde de manganèse régénéré. — Teinture: brun de manganèse.

CHLORE.

$$Cl^2 = 71$$

Propriétés physiques. — Gaz jaune verdâtre, odeur forte et suffocante.

$D^0_{76} = 2.4865$; $P^0_{76} = 3^{gr.}215$; $V = 0^l,315$; $E = -34^0$; $F = 102^0$

S^0 (eau) $= 1.44$; $S^8 = 3,04$ (max.); $S^{12} = 2,60$; $t = 141^0$; $\omega = 83^{at},9$

Préparations. — *Préparation ordinaire.* — On introduit $100^{gr.}$ de bioxyde de manganèse (MnO^2) et 150^{cc} d'acide chlorhydrique, dans un ballon de 750^{cc}, muni d'un tube de sûreté et d'un tube à dégagement aboutissant à un laveur à eau, pour arrêter l'acide chlorhydrique (ClH) entraîné, suivi ou non d'un laveur à acide sulfurique (SO^4H^2), pour dessécher le gaz. On élève la température ; on ajoute, en plusieurs fois encore, $150^{cc}ClH$ et, quand la réaction est terminée, 100^{cc} SO^4H^2.

$$MnO^2 + 4ClH = 2H^2O + Cl^2Mn + Cl^2$$
$$MnO^2 + MnCl^2 + 2SO^4H^2 = 2SO^4Mn + 2H^2O + Cl^2.$$

On peut substituer à MnO^2, un autre corps oxydant, tel que le bioxyde de plomb (PbO^2), le minium (Pb^3O^4), un chromate ou un bichromate, un manganate ou un permanganate, etc.

Autres procédés :

1° Dans l'appareil précédent, on chauffe un mélange de $100^{gr.}$ MnO^2, $130^{gr.}$ sel marin ($ClNa$), 160^{cc} SO^4H^2 et 140^{cc} d'eau (H^2O).

$$MnO^2 + 2ClNa + 3SO^4H^2 = 2SO^4NaH + SO^4Mn + 2H^2O + Cl^2.$$

2° On fait agir un acide, sur l'hypochlorite de calcium, à froid, dans un flacon à deux tubulures ou dans un appareil à production intermittente : $Cl^2O^2Ca + 2ClH = Cl^2Ca + H^2O + Cl^2$.

3° On chauffe légèrement, dans un tube à essais, un mélange de 2gr. azotate de soude (AzO^3Na), 2gr.ClNa et 10ccSO^4H^2.

$$2AzO^3Na + 2ClNa + 2SO^4H^2 = 2SO^4Na^2 + 2AzO^3H + 2ClH.$$

$$2AzO^3H + 2ClH = 2AzO^2 + 2H^2O + Cl^2.$$

4° On chauffe, dans un tube à essais, avec un peu d'eau, un mélange de chlorate de potasse (ClO^3K) et de ClH.

$$ClO^3K + 6ClH = ClK + 3H^2O + 3Cl^2.$$

5° On dirige un mélange de ClH et d'air sur du chlorure de cuivre à 400° (*Deacon*). Ce procédé est le plus employé dans l'industrie.

$$2Cl^2Cu + O = Cl^2Cu,CuO + Cl^2 ; Cl^2Cu,CuO + 2ClH = 2Cl^2Cu + H^2O$$

Le chlore se recueille sur l'eau salée ou par déplacement. La dissolution de chlore se prépare, en faisant passer le gaz, à la suite du laveur, dans une suite de flacons semblables remplis aux $^3/_4$ d'eau distillée.

Expériences.

I. — L'hydrate de chlore ($Cl + 5H^2O$) cristallise dans la solution saturée à 8°.

II. — Le chlore est comburant.

1° Synthèse de l'acide chlorhydrique (ClH). — *a*) On fait arriver, dans une éprouvette de chlore, un courant d'hydrogène qu'on allume ; le gaz continue à brûler, avec une flamme livide. — *b*) Dans un flacon de 250 cc entouré d'une double serviette, on fait détoner, par l'approche d'une flamme, un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène. On peut aussi produire la combinaison par la lumière solaire ou la lumière du magnésium.

2° On introduit, dans les flacons pleins de chlore, des têts contenant les corps suivants : du soufre préalablement enflammé, du phosphore non enflammé, du sodium, ou du mercure chauffés au rouge.

3° On projette, dans des flacons de chlore, de l'étain fondu, du bismuth finement pulvérisé et chauffé, de l'arsenic et de l'antimoine récemment pulvérisés. Ces corps s'enflamment.

4° Combustion, dans le chlore, d'une spirale de fer ou de cuivre, dont l'extrémité a été préalablement chauffée.

Dans ces différentes combustions, il se forme les corps suivants ClS, Cl^2S, Cl^3P, Cl^5P, $ClNa$, $ClHg$, Cl^2Hg, Cl^4Sn, Cl^3Bi, Cl^3As, Cl^3Sb, Cl^6Fe^2, Cl^2Cu^2, Cl^2Cu.

5° Dissolution d'une feuille d'or dans l'eau de chlore et production de chlorure d'or (Cl^3Au).

III. — Action du chlore sur les corps composés.

1° Action du chlore sur l'eau (H^2O), dans un tube réfractaire au rouge : $Cl^2 + H^2O = 2\,ClH + O$.

2° Oxydations produites à froid, en présence de l'eau, par le chlore: sels de protoxyde de fer (FeO) transformés en sels de sesquioxyde (Fe^2O^3) ; acide arsénieux (AsO^3H^3) en acide arsénique (AsO^4H^3) ; acide phosphoreux (PO^3H^3) en acide phosphorique (PO^4H^3), etc.

3° Combustion, dans le chlore, d'un papier à filtre, imbibé d'essence de térébenthine.

4° Décolorations produites par le chlore : (*a*) tournesol ; (*b*) indigo ; (*c*) vin ; (*d*) encre ordinaire, etc. Les caractères, tracés à l'encre, disparaissent par l'eau de chlore et, après lavage, peuvent réapparaître en bleu, par une solution de ferrocyanure de potassium ($C^6Az^6FeK^4$), en noir par le sulfhydrate d'ammoniaque (SAz^2H^8), à moins qu'on ait fait agir ClH après Cl ; dans ce cas, la réapparition est impossible. L'encre de Chine et les caractères d'imprimerie ne sont pas décolorés.

5° Action du chlore sur les oxydes : *a*) dans un flacon de chlore, on introduit quelques grammes d'oxyde de mercure, préparé par voie humide et desséché ; il se forme de l'acide hypochloreux $ClOH$, décolorant énergique.

b) CHLORATE DE POTASSE.

$$ClO^3K = 122 ; \quad D = 2.31 ; \quad S^0 = 0,033 ;$$
$$S^{20} = 0,072 ; \quad E \text{ (solution saturée)} = 104,2$$

1) Un courant de chlore lavé est dirigé, jusqu'à refus, par un tube large, ou mieux par un petit entonnoir renversé, dans une solution de 50 grammes de potasse caustique (KHO) dans 100 cc eau. La solution est ensuite bouillie ; les cristaux, déposés par refroidissement, sont redissous et concentrés à 1,18 à l'ébullition, puis desséchés à l'étuve à 60°. Dans une liqueur étendue, à basse température, il se formerait de l'eau de Javel, pour la préparation de laquelle, on emploie plutôt actuellement la soude.

$$3K^2O + 3Cl^2 = \underbrace{3ClOK + 3ClK}_{\text{eau de Javel}} = ClO^3K + 5ClK$$

2) On dirige, jusqu'à refus, un courant de chlore lavé, dans un ballon chauffé au bain-marie à 60°, et contenant 100gr. chaux (CaO), 50gr. chlorure de potassium (ClK) et 500cc d'eau. On décante, on concentre et on laisse refroidir. Les cristaux formés sont lavés et redissous ; le sel est amené une seconde fois à cristallisation.

$$ClK + 3\ Cl^2 + 3\ CaO = ClO^3K + 3\ Cl^2Ca.$$

Dans l'industrie, on obtient ClO^3K par l'électrolyse de ClK.

CHLORATE DE SOUDE.

$$ClO^3Na = 107 ; S^{15} = 0,99 ; S^{100} = 2,04 ; S \text{ (alc.)} = 0,03$$

1) On le prépare, par double décomposition, entre le bitartrate de soude ($C^4O^6H^5Na$) (35gr.) et le chlorate de potasse (ClO^3K) (25gr.), en solution dans 200cc d'eau.

2) On porte à l'ébullution, une solution saturée d'hypochlorite de calcium (Cl^2O^2Ca), obtenue par un courant prolongé de chlore dans un mélange de 500cc d'eau et 100gr. de chaux ;

on concentre à 1,20 pour éliminer, par cristallisation, Cl^2Ca formé ; on chauffe à 80°, après addition de chaux ; un oxychlorure Cl^2Ca, CaO se dépose par refroidissement ; la liqueur contient du chlorate de calcium (Cl^2O^5, CaO) qu'on décompose par une solution saturée de sulfate de soude.

$$Cl^2O^5, CaO + SO^4Na^2 = SO^4Ca + 2\,ClO^3Na$$

SO^4Ca insoluble se sépare.

Dans l'un ou l'autre procédé, la liqueur décantée après précipitation, est évaporée à siccité ; on enlève les dépôts formés avant la densité 1,43. On reprend par l'eau, on évapore de nouveau, on filtre et on concentre à 1,43 à l'ébullition.

La préparation (2) peut servir pour le chlorate de baryte Cl^2O^6Ba en substituant Cl^2Ba à SO^4Na^2.

Usages. — ClO^3K et ClO^3Na sont employés comme oxydants en impression, dans la production du noir d'aniline et dans la préparation des violets de diméthylaniline.

ClO^3K et Cl^2O^6Ba sont employés également en pyrotechnie ; pour cet usage, on remplace avantageusement ClO^3K par le perchlorate ClO^4K, moins dangereux, qu'on obtient, en chauffant doucement le premier, jusqu'à ce que la masse devienne visqueuse, et en faisant cristalliser ensuite pour séparer ClK, beaucoup plus soluble.

$$2ClO^3K = ClO^4K + ClK + O^2$$

Résidus.

CHLORURE DE MANGANÈSE.

$$Cl^2Mn + 4H^2O = 198$$

$$D = 1.91\,;\ S^{15}\,(eau) = 1\,;\ S^{100} = 6{,}2.$$

La solution de bioxyde de manganèse (MnO^2) dans l'acide chlorhydrique (ClH) seul, est évaporée à siccité ; le résidu est chauffé, au rouge, dans un creuset ; le perchlorure de fer

(Cl^6Fe^2) qu'il contient se décompose, et donne du sesquioxyde Fe^2O^3. On laisse refroidir et on reprend par l'eau. On filtre et on évapore jusqu'à 1.48 (47° Bé).

Teinture. — Le chlorure de manganèse est employé pour teindre le coton en brun ou bronze de manganèse. On passe dans une solution de $Cl^2Mn + 4H^2O$, puis dans une solution alcaline. On achève par une oxydation à l'air, ou par un passage dans une solution diluée de chlore ou d'hypochlorite (chlorure de chaux).

SULFATE DE MANGANÈSE.

$$SO^4Mn + 4H^2O = 223$$
$$D = 2{,}107 ; S^{15} = 1{,}1 ; S^{100} = 1{,}46$$

La liqueur, provenant du traitement successif du bioxyde de manganèse (MnO^2) par les acides ClH et SO^4H^2, est additionnée, après refroidissement, de 250cc eau et d'une solution de gaz sulfureux (SO^2). Après 1 à 2 hres de réaction à froid, on porte à l'ébullition, on filtre, puis on ajoute 2 à 3cc d'acide azotique ($Az^2O^5 . 4H^2O$) et on évapore à siccité. La masse est reprise par 250cc d'eau et laissée, en digestion, avec un excès de craie (CO^3Ca) pulvérisée ; on filtre de nouveau et on concentre, par évaporation, dans une capsule, jusqu'à la densité de 1.44 à l'ébullition.

MANGANITE DE CHAUX.

$$MnO^2, CaO = 143$$

ET BIOXYDE DE MANGANÈSE.

$$MnO^2, H^2O = 105$$

La solution impure de chlorure de manganèse est additionnée de craie (CO^3Ca) pulvérisée, au delà de la quantité nécessaire pour saturer les acides. Les oxydes d'aluminium, de fer et de silicium, Al^2O^3, Fe^2O^3, SiO^2 se précipitent. On filtre, puis on verse, dans la solution, un lait de chaux, en agitant : $Cl^2Mn + CaO,H^2O = Cl^2Ca + MnO,H^2O$. Quand la précipitation

du protoxyde de manganèse (MnO, H^2O) est complète, la liqueur ne doit plus se troubler par l'ammoniaque (AzH^3); on ajoute, en agitant, un volume de lait de chaux égal à celui employé. On dirige un courant d'air, rapide et prolongé, dans la bouillie ainsi obtenue, chauffée en même temps à 50°—60°, au bain-marie, dans un flacon dont elle occupe la moitié du volume :

$$CaO,H^2O + MnO,H^2O + O = MnO^2, CaO + 2H^2O.$$

Le précipité MnO^2,CaO, traité par l'acide azotique ($Az^2O^5, 4H^2O$) en excès, à l'ébullition, se transforme en bioxyde de manganèse hydraté (MnO^2,H^2O), qu'on lave à l'eau bouillante et qu'on sèche sur un filtre.

$$MnO^2, CaO + 2AzO^3H = Az^2O^5.CaO + MnO^2,H^2O$$

TROISIÈME LEÇON. — Brome et Iode. — Propriétés, préparations et expériences.

BROME.

$$Br^2 = 160$$

Propriétés physiques. — Liquide rouge brun, odeur irritante.

$$D = 3,1872 ; \quad E = 63° ; \quad F = -7°,3 ; \quad S^5 = 0,036$$

Préparations. — 1° On distille, dans une cornue de 125cc, un mélange de 10gr. de bromure de potassium (BrK), 20gr. de bioxyde de manganèse (MnO^2) ou bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$), 20cc d'acide sulfurique (SO^4H^2) et 20cc d'eau ; les vapeurs sont condensées dans un récipient refroidi, et contenant de l'eau, au-dessous de laquelle elles se réunissent, sous forme d'un liquide rouge brun.

$$2BrK + MnO^2 + 3SO^4H^2 = SO^4Mn + 2SO^4KH + 2H^2O + Br^2$$

2° On fait passer un courant de chlore dans une solution de bromure de potassium (BrK) : $Cl^2 + 2BrK = 2ClK + Br^2$.

Expériences.

1° Le brome se dissout dans le chloroforme ($CHCl^3$), l'éther $(C^2H^5)^2O$ et le sulfure de carbone (CS^2).

2° Ses propriétés chimiques sont analogues à celles du chlore: (*a*) le phosphore, le potassium et l'aluminium s'enflamment dans le brome liquide — (*b*) combustions du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du bore, du silicium, du potassium dans la vapeur de brome.

IODE.

$$I^2 = 254$$

Propriétés physiques. — Solide, gris d'acier, à éclat métallique et d'une odeur désagréable caractéristique.

$$D = 4.498 ; F = 113^o.5 ; E = 180^o ; S = \frac{1}{7000}$$

Préparations. — 1° On chauffe, très doucement, dans un ballon, une solution de 10gr. d'iodure de potassium (IK) dans 50cc d'eau, additionnée de 20cc d'acide chlorhydrique (ClH) et de 1gr. 20 de chlorate de potasse (ClO^3K) :

$$6IK + 6ClH + ClO^3K = 7ClK + 3I^2 + 3H^2O.$$

On doit éviter de vaporiser l'iode ; ce corps reste dans le ballon, il est séparé et séché, par compression, dans du papier buvard.

2° Dans un appareil distillatoire, formé d'une cornue et d'un ballon, on chauffe un mélange de 10gr. IK, 20gr. MnO^2, 20cc SO^4H^2 ou ClH, 20cc H^2O :

$$2IK + MnO^2 + 3SO^4H^2 = SO^4Mn + SO^4KH + 2H^2O + I^2$$
$$» \quad » \quad + 4ClH = Cl^2Mn + 2ClK \quad » \quad »$$

3° On dirige un courant de chlore, dans une solution de IK, jusqu'à décoloration : $Cl^2 + 2IK = 2ClK + I^2$.

Expériences.

1° L'iode se dissout dans l'alcool (C^2H^6O), le chloroforme ($CHCl^3$), le sulfure de carbone (CS^2) et les iodures alcalins.

2° Ses propriétés chimiques sont analogues à celles du chlore : combustions du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du bore, du silicium, du potassium, dans la vapeur d'iode.

3° Réactif de l'iode : l'empois, fait avec 1gr. d'amidon pour 100 d'eau à l'ébullition, prend une coloration bleue intense, $(C^{12}H^{20}O^{10})\,I^2$, par traces d'iode, à une température inférieure à 50°.

QUATRIÈME LEÇON. — Oxygène — Propriétés, préparations et expériences de combustion. — Résidus : chlorure de potassium, alun de chrome. — Ozone ; modes de production. — Réactifs. — Applications.

OXYGÈNE.

$$O^2 = 32$$

Propriétés physiques.— Gaz incolore, insipide et inodore.

$$D^0_{76} = 1{,}1050\,;\quad P^0_{76} = 1{,}429\,;\quad V = 6{,}99\,;\quad S^0_{76} = 0{,}049$$ V = 0,699

$$S^{15} = 0{,}02989\,;\ t = -118^0\,;\ \omega = 50$$

Préparations.— *Préparation ordinaire.* — On chauffe doucement, dans une cornue en verre vert de 100cc, en évitant, avec le plus grand soin, l'introduction de poussières combustibles, un mélange de 30 gr. de chlorate de potasse (ClO^3K) et 30 gr. de bioxyde de manganèse (MnO^2), ou mieux d'oxyde salin de manganèse (Mn^3O^4) (3g·70 de chlorate donnent 1 litre de gaz).

$$2ClO^3K = 2ClK + 3O^2.$$

Autres procédés. — 1° On décompose l'eau **par un courant** électrique.

2° On décompose, par la chaleur, dans une cornue en grès de 200cc, en évitant l'introduction de poussières organiques : *a)* 100 gr. bioxyde de manganèse (MnO^2) ; *b)* un mélange de 100 gr. hypochlorite de calcium (Cl^2O^2Ca) et 25 chaux (CaO); *c)* 100 gr. bichromate de potasse ($C^2O^7K^2$) ; *d)* 100gr. de permanganate de potasse ($Mn^2O^8K^2$), à 240°.

$$3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2 ; Cl^2O^2Ca = Cl^2Ca + O^2 ;$$
$$2Cr^2O^7K^2 = 2Cr^2O^4K^2 + Cr^2O^3 + 3O$$
$$Mn^2O^8K^2 = MnO^2 + MnO^4K^2 + O^2$$

3° Dans un ballon de 500cc, on chauffe un mélange de 100cc d'acide sulfurique (SO^4H^2) et 100 gr MnO^2 ou $Cr^2O^7K^2$:

$$MnO^2 + SO^4H^2 = SO^4Mn + H^2O + O ;$$
$$Cr^2O^7K^2 + 4SO^4H^2 = SO^4K^2 + (SO^4)^3 Cr^2 + 4H^2O + 3O$$

4° On délaye de l'hypochlorite de calcium (Cl^2O^2Ca) dans l'eau ; la solution décantée est délayée avec une nouvelle quantité de sel, décantée à nouveau, filtrée, puis chauffée dans un ballon double de son volume, avec quelques gouttes d'une solution d'un sel de cobalt.

Expériences. — 1° Gaz comburant : il rallume une allumette présentant un point en ignition.

2° Mélange détonant de 1 vol. d'oxygène avec 2 vol. d'hydrogène : $2H^2 + O^2 = 2H^2O$. (Opérer sur un volume au plus égal à 250cc).

3° Combustions. — Dans des flacons d'oxygène, on introduit : *a)* des têts contenant du soufre ou du phosphore allumés ; — *b)* un morceau de charbon de bois porté au rouge ; — *c)* une spirale de fer portant un morceau d'amadou enflammé ; — *d)* un fil de

magnésium en combustion. — On constate, avec le tournesol, la formation d'acides : SO^3H^2, CO^3H^2, PO^4H^3, avec les métalloïdes.

Résidus.

SULFATE DE MANGANÈSE. *(Voir 2e leçon).*

CHLORURE DE POTASSIUM.

$$ClK = 74 ; \; D = 1.977 ; \; S^0 = 0,285.$$

Le résidu est dissous à l'eau chaude ; on filtre, on évapore à 1,26 bouillant. Le sel cristallise par refroidissement.

ALUN DE CHROME.

$$(SO^4)^3 Cr^2 + SO^4K^2 + 24 H^2O = 999$$
$$D = 1,84 ; \; S^0 = 0,039 ; \; S^{20} = 0,151$$

La liqueur verte, provenant de la réaction du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique à chaud, laisse déposer après quelque temps des cristaux violets ; ces cristaux sont débarrassés de SO^4H^2 et de l'anhydride chromique (CrO^3) par une nouvelle dissolution dans l'eau à 30°.

On obtiendrait, immédiatement, le sel violet cristallisable, en faisant réagir à une température inférieure à 60°, le mélange de 100gr. bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$), 60cc SO^4H^2 et 500cc d'eau, dans lequel, on verse lentement, en agitant, 50 cc alcool ou 25gr. amidon. — L'alcool ou l'amidon transforme CrO^3 en sesquioxyde de chrome (Cr^2O^3).

Teinture de la laine. — On emploie, quelquefois, l'alun de chrome, avec une forte proportion de crème de tartre, dans la teinture au campêche.

Sels basiques. — En ajoutant des quantités calculées de carbonate de soude (CO^3Na^2) ou d'hydrate de chrome ($Cr^2O^6H^6$) à une solution d'alun de chrome, on obtient des solutions contenant des sulfates basiques $(SO^4)^2 Cr^2(OH)^2$,

$(SO^4)^3 Cr^4(OH)^6$, $SO^4Cr^2(OH)^4$ qui ne se dissocient pas par la chaleur, mais bien par la dilution et d'autant plus facilement qu'elles sont plus basiques et qu'elles contiennent moins de sulfate de soude (SO^4Na^2).

OZONE.

$$O^3 = 48$$

Propriétés physiques. — Odeur forte et pénétrante, sensible à 1/1000000 dans l'air. — D = 1.656.

Préparations. — 1° On chauffe, dans un tube à essais, 5 à 6cc d'acide sulfurique, additionnés d'une pincée de bioxyde de baryum (BaO^2).

2° Dans un flacon, à l'émeri et à large goulot de 250cc, on verse un peu d'eau et on introduit une baguette de phosphore. Après une demi-heure, on constate la présence de l'ozone par l'odeur et par les réactifs.

3° On place, à la suite d'un flacon aspirateur plein d'eau, une éprouvette contenant le réactif de l'ozone, une autre contenant de l'eau et un flacon avec des bâtons de phosphore à moitié plongés dans l'eau. Après quelque temps de fonctionnement de l'aspirateur, le réactif indique la production d'ozone.

Réactif. — On fait bouillir 500cc d'eau contenant 1gr. d'amidon ; on ajoute 1gr. iodure de potassium (IK). Ce réactif peut être étendu de 5 à 6 fois son volume d'eau. Refroidi, il bleuit sous l'action de l'ozone.

Applications. — L'ozone, produit industriellement (ozoniseur Villon), est employé pour vieillir les vins, les alcools et les eaux-de-vie, pour oxyder l'huile de poisson et la transformer en dégras, dans le blanchiment du papier et des fibres textiles et comme désinfectant et microbicide.

CINQUIÈME LEÇON. — Soufre. — Expériences: cristallisation ; moulage d'une médaille. — Sulfures de fer, de cuivre, d'argent, de mercure. — Mastic de fer. — Ethiops. — Vermillon. — Foie de soufre.

SOUFRE.

$S^2 = 64$

Propriétés physiques. — Solide jaune citron, insipide et inodore.

Dimorphe : D (octaédrique) $= 2,07$; D (prismatique) $= 1,97$
E » $= 113°$; E » $= 117°$

E $= 447°$. — Insoluble dans l'eau, soluble dans la benzine et le sulfure de carbone — $S^{15}(CS^2) = 0,38$; $S^{55}(CS^2) = 1,82$.

Préparations.

a) Action des acides (ClH, etc.) sur les hyposulfites ou sur le foie de soufre.

b) Action de la chaleur sur la pyrite de fer (FeS^2), placé dans un tube à essais : $3\,FeS^2 = Fe^3S^4 + S^2$.

États allotropiques du soufre.

Soufre octaédrique.— On introduit 50^{gr} de soufre en canon concassé et 100^{cc} sulfure de carbone (CS^2) dans un flacon de 200^{cc}, qu'on bouche exactement ; après 1 ou 2 jours, on décante dans un cristallisoir, qu'on recouvre, avec soin, d'un papier à filtre, en le fixant sur les bords. Cette solution doit être éloignée de toute flamme, car une explosion pourrait se produire.

Soufre prismatique. — On laisse refroidir du soufre fondu dans un creuset, jusqu'à ce qu'une croûte solide se soit formée à la partie supérieure ; on décante alors la partie restée liquide et on enlève la croûte superficielle.

Soufre mou. — Du soufre, fondu entre 300° et 440° et coulé dans l'eau froide, devient mou, transparent et élastique. L'addition de 1 °/₀ de brome ou d'iode à 200°, de chlore à 240°, d'huile, de cire, etc., à d'autres températures, permet de le conserver très longtemps sous cette forme, qui ne persiste ordinairement que quelques jours. — Il est alors partiellement insoluble dans le sulfure de carbone.

Teinture de la laine.— La laine, bouillie avec une solution d'hyposulfite de soude ($S^2O^3Na^2 + 5H^2O$) additionnée d'un acide minéral, perd son élasticité, s'amollit et se contracte en absorbant du soufre amorphe (variété insoluble dans le sulfure de carbone). Elle se teint alors, plus facilement, avec certains colorants basiques, les verts méthyle et malachite, par exemple.

Expériences.

1° — *Reproduction d'une médaille.* — On coule du plâtre délayé dans l'eau, sur une médaille légèrement huilée, entourée d'une bande de papier de 1 à 2 cent. de hauteur. Sur le négatif ainsi obtenu et disposé semblablement, on coule de même du soufre fondu. On peut brunir par la plombagine ou par le bisulfure d'étain (or mussif).

2° — SULFURE DE FER.

$$FeS = 88 \; ; \; D = 4,84$$

SOUS-SULFURE DE CUIVRE.

$$Cu^2S = 159 \; ; \quad p^6 : D = 5,58$$

SULFURE D'ARGENT.

$$Ag^2S = 248 \; ; D = 6,85$$

On fond dans un creuset, au rouge, 100 gr. fleur de soufre et 100 gr. limaille de fer ou 40 gr. planure de cuivre. — Il se forme FeS ou Cu^2S — On aurait de même Ag^2S avec 20 gr. soufre et 5gr. argent.

3° — *Volcan de Lémeri.* — Dans un flacon de 250cc, portant un tube droit effilé, on introduit 100 gr. de limaille de fer,

60 gr. de fleur de soufre et 80 cc d'eau bouillante. Après 1/4 d'heure, le sulfure FeS se produit avec chaleur et dégagement de vapeur d'eau.

4° — *Mastic de fer.* — On délaye, dans un peu d'eau légèrement acidulée, 60grs de limaille de fer, 1gr. de fleur de soufre et 2grs de chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$), préalablement mélangés avec soin. Ce mastic doit s'employer de suite; il devient très dur après quelques jours.

5° — SULFURE DE MERCURE.

$$Hg\acute{S} = 232; \quad p : D = 7.67$$

a) On chauffe, dans un creuset, un mélange de 20gr. soufre et 5cc mercure, ou bien l'on broie ce mélange, à froid, dans un mortier. Le produit noir obtenu, *éthiops minéral* HgS, est purifié par un lavage au sulfure de carbone (CS^2). Chauffé à haute température, au bain de sable, dans un ballon, il se sublime et se condense sur les parties froides en HgS rouge ou cinabre.

b) VERMILLON.

On chauffe au bain-marie à 60°, ou l'on maintient dans un local, à température tiède, un mélange de 20gr. soufre et 5cc de mercure additionnés de 15gr. de potasse caustique (KHO) dissous dans 100cc d'eau ; la masse est préalablement triturée ; la transformation commence à se produire après 8 heures ; quand elle est achevée, on lave et on sèche.

6°. — FOIE DE SOUFRE.

$$K^2S^5 + SO^4K^2$$

On fond, au rouge, dans un creuset couvert ou dans un matras, au bain de sable, 50gr. de carbonate de potasse(CO^3K^2) et 25gr. de soufre. On obtient un solide brun rougeâtre, soluble dans 2 fois son poids d'eau et décomposable, par les acides, avec dépôt d'un précipité de soufre appelé *magistère de soufre.*

$$4CO^3K^2 + 16S = 4CO^2 + 3K^2S^5 + SO^4K^2.$$

$$K^2S^5 + 2ClH = 2ClK + H^2S + 4S.$$

En traitant, par l'alcool, le foie de soufre, K^2S^5 se dissout, SO^4K^2 reste insoluble, ce qui permet d'isoler le pentasulfure K^2S^5.

Le foie de soufre sert à la préparation des bains sulfureux; on emploie 60 à 125gr. par bain.

SIXIÈME LEÇON. — Azote. — Propriétés, préparations et expériences. — Résidu : chlorure de sodium. — Air. — Propriétés et analyse.

AZOTE.

$$Az^2 = 28$$

Propriétés physiques.— Gaz incolore, insipide et inodore.

$$D^0_{76} = 0{,}972\ ;\ P^0_{76} = 1{,}256\ ;\ V = 0{,}7917\ ;\ S^{14^\circ}(\text{eau}) = 0{,}015$$
$$t = -146^\circ\ ;\ \omega = 35^{at}.$$

Préparations.

1. — On chauffe, dans un ballon de 200cc, muni d'un tube de sûreté et d'un tube à dégagement, un mélange de 100cc eau, 50gr. d'azotite de soude (AzO^2Na) et 40gr. de chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$), additionné d'un peu de paraffine :

$$ClAzH^4 + AzO^2Na = ClNa + 2H^2O + Az^2$$

2. — Dans l'appareil précédent, on chauffe 50cc d'une solution d'azotite d'ammoniaque (AzO^2AzH^4), qu'on peut préparer, en dirigeant dans l'ammoniaque les vapeurs nitreuses obtenues par action de l'acide azotique sur l'amidon.

3. — On recouvre d'une cloche, un têt contenant du phosphore enflammé et placé sur un bouchon plat, flottant sur l'eau $P^2 + 5O = P^2O^5$.

4. — Dans un flacon de 300cc, contenant 200cc eau et 50cc d'ammoniaque (AzH^3), on fait passer un courant de chlore, en évitant un excès qui produirait du chlorure d'azote ($AzCl^3$) explosif. — Il est mieux de remplacer le chlore par le brome

introduit au moyen d'un tube, à entonnoir, ajusté au flacon et bouché à sa partie supérieure ; par le tube à dégagement, on recueille l'azote : $4\ AzH^3 + 3\ Br = Az + 3\ AzH^4Br$.

5. — Dans un flacon, muni d'un tube à entonnoir bouché et d'un tube à dégagement auquel est adapté un joint de caoutchouc fermé à son extrémité par un bout d'agitateur, on introduit $20^{gr.}$ cuivre et $25^{cc}AzH^3$, puis l'on bouche l'entonnoir. On agite, on soulève le bouchon un instant et ceci à plusieurs reprises ; l'oxygène est absorbé. En produisant un écoulement régulier et lent d'eau, on peut recueillir l'azote par le tube à dégagement. — La solution que contient le flacon (liqueur de Schweitzer) a la propriété de dissoudre la cellulose (coton, etc.).

5 bis. — On peut, dans cette préparation, remplacer l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique.

$$2\,Cu + O + 2ClH = Cl^2Cu^2 + H^2O$$

6. — On fait passer un courant d'air, privé de gaz carbonique (CO^2) par un laveur à soude caustique (NaHO), sur du cuivre chauffé au rouge dans un tube en verre vert ou en grès.

7. — On décompose le bichromate d'ammoniaque, par la chaleur, dans une cornue en grès.

$$Cr^2O^7\,(AzH^4)^2 = Cr^2O^3 + 4H^2O + Az^2$$

Expériences. — 1. — Gaz incombustible et incomburant.

2. — L'azote ne trouble pas l'eau de chaux.

3. — L'azote est absorbé par le bore au rouge sombre.

Résidu.

CHLORURE DE SODIUM.

$ClNa = 58,5$ — $S^0 = 0,355$; $S^{100} = 0,396$. Insoluble dans l'alcool. — S (glycérine) $= 0,2$.

On évapore la liqueur à siccité dans une capsule ; on reprend la masse par l'eau et on évapore de nouveau, jusqu'à ce que le sel commence à se déposer.

AIR.

Propriétés physiques. — L'air est un mélange de 21 d'oxygène et 79 d'azote en volumes, ou de 23,24 d'oxygène et 76,76 d'azote en poids (1).

$$D^{o}_{76} = 1 \; ; \quad P^{o}_{76} = 1{,}293$$

Analyse par le phosphore à froid. — Dans une éprouvette graduée, reposant sur l'eau, on introduit 100^{cc} d'air et un long bâton de phosphore. Au bout d'une heure, il ne reste plus que 79^{cc} d'azote.

Analyse par le phosphore à chaud. — Dans une cloche courbe contenant un volume déterminé d'air et reposant sur l'eau, on introduit un morceau de phosphore, qu'on chauffe avec précaution.

Analyse par le pyrogallate de soude. — Dans un tube de verre cylindrique de 40^{c}, on introduit quelques centim. cubes de solution d'acide pyrogallique. On la retourne sur l'eau, en faisant pénétrer en même temps un morceau de soude caustique (NaHO). On agite le tube tenu fermé, l'oxygène est absorbé.

Présence de la vapeur d'eau. — On expose, à l'air, un vase de verre contenant un mélange réfrigérant. Le vase se recouvre extérieurement de vapeur d'eau.

Présence de l'acide carbonique. — On expose, à l'air, un vase ouvert contenant de l'eau de chaux limpide qui ne tarde pas à se troubler.

---

(1) Deux chimistes anglais, Lord Rayleigh et Sir Ramsay ont annoncé récemment à la Société royale de Londres, la découverte d'un gaz nouveau, dans l'atmosphère, gaz que l'on aurait confondu jusqu'ici avec l'azote, dont il aurait les propriétés. On le suppose formé par l'électricité atmosphérique ; sa densité serait de 1,909 ; il se pourrait qu'il soit de l'azote condensé ou un composé hydrogéné de l'azote.

SEPTIÈME LEÇON. — Phosphore. — Propriétés; préparation du phosphore amorphe ou phosphore rouge. — Expériences de combustions et de réductions.

Arsenic. — Antimoine et Bismuth. — Propriétés, préparations et purifications.

PHOSPHORE.

$P^4 = 124$.

Propriétés physiques. — Existe sous deux états allotropiques : *phosphore blanc,* corps mou, incolore. $D^{10} = 1,826$, $F = 44°,3$; $E = 290°$. Inflammable à 60° ; toxique ; *phosphore rouge,* solide dur, rouge, amorphe ou cristallisé quand il est produit au-dessus de 550°. Amorphe, $D = 1,96$; cristallisé, $D = 2,34$. Inflammable à 260°. Non toxique.

Préparation du phosphore rouge. — On dirige un courant de gaz carbonique (CO^2 produit par 50gr. de marbre concassé, 250cc d'eau et 25cc à 50cc d'acide chlorhydrique) au fond d'un matras à long col de 100cc à 200cc, contenant 20gr. de phosphore, qu'on chauffe, au bain-marie, après expulsion de l'air. Le phosphore étant fondu vers 100°, dans une atmosphère de CO^2, on retire le matras du bain-marie et on y projette quelques cristaux d'iode. La transformation se produit instantanément. Après complet refroidissement, le phosphore ordinaire restant est éliminé, soit par une exposition à l'air humide suivi d'un lavage à l'eau, soit par un lavage au sulfure de carbone, soit par une ébullition avec une lessive de soude caustique qui dissout seulement le phosphore blanc.

Expériences. — 1° — Combustion du phosphore : *a*) dans l'air ; *b*) dans l'oxygène ; *c*) dans le chlore (inflammation spontanée) ; *d*) dans l'eau à 60° au moyen d'un courant d'oxygène.

2° — Une solution de phosphore blanc dans le sulfure de carbone, versée sur une feuille de papier à filtre, en produit l'inflammation spontanée, après évaporation.

3° — *Réductions.* — Le phosphore blanc, plongé dans une solution de sulfate de cuivre (SO^4Cu), se recouvre de cuivre et de PCu; dans une solution d'azotate d'argent, de phosphure d'argent.

ARSENIC.

$$As^4 = 300$$

Propriétés physiques. — Solide noir, à éclat métallique. D = 5.75 ; F = 410° ; E = 412°. — Se sublime déjà à 180°.

Préparation. — Dans un tube en verre vert de 0,50° de longueur, étiré en pointe, on introduit un mélange de 1gr. anhydride arsénieux (As^2O^3) et 2gr. de charbon de bois pulvérisé, qu'on fait suivre de charbon de bois pulvérisé sur une longueur de 1 à 2cent. On commence par chauffer cette dernière partie et quand elle est portée au rouge, on volatilise As^2O^3. L'extrémité ouverte du tube doit amener à l'extérieur de la salle les produits gazeux qui se dégagent : $As^2O^3 + 3C = 3CO + 2As$. L'arsenic se condense dans la partie non chauffée du tube.

ANTIMOINE.

$$Sb = 240$$

Propriétés physiques. — Solide blanc bleuâtre, à éclat métallique. D = 6.715 ; F = 440°. Se vaporise au rouge blanc. Cristallise en rhomboèdres.

Préparation. — On chauffe 1 heure, au rouge vif, dans un creuset couvert 50 gr. sulfure d'antimoine naturel, ou stibine (Sb^2S^3) et 50gr. de carbonate de soude sec. (CO^3Na^2) préalablement pulvérisés, intimement mélangés et additionnés de 25 gr.

de fer (fil ou pointes divisées). La masse est agitée, à plusieurs reprises, avec une tige de fer. L'antimoine se rassemble au fond du creuset. $Sb^2S^3 + 3Fe = 3FeS + Sb^2$.

CO^3Na^2 fondu dissout le sulfure de fer (FeS) et forme avec lui une scorie légère et fragile.

Purification. (Liebig). — On maintient fondu, pendant 1 heure, dans un creuset fermé, un mélange de 16 parties d'antimoine, 1 partie de Sb^2S^3, 2 parties CO^3Na^2 sec, en agitant de temps en temps, avec une tige de fer. Le fer, le plomb, le cuivre restent dans la scorie avec le sulfoarséniate. L'antimoine se rassemble au fond du creuset. — Si la scorie n'est pas noire, on incorpore à la masse 2 % de sulfure de fer qui permet la séparation de l'arsenic. Après refroidissement, on refond le culot avec 1 partie 1/2 CO^3Na^2 sec, pendant 1 heure, et on recommence une 3me fois avec 1 partie CO^3Na^2. — Il est bon d'ajouter un peu de salpêtre (4 %) au carbonate de soude pendant la 3me fusion ; l'arsenic est ainsi transformé en arséniate de soude (AsO^3Na). Finalement, on coule l'antimoine dans une lingotière ; on en obtient environ 15 parties pour 16 employées.

BISMUTH.

$$Bi^2 = 416$$

Propriétés physiques. — Blanc jaunâtre, cristallisable. D = 9,80 ; F = 265°. — Se volatilise au rouge blanc.

Purification. — Le bismuth du commerce peut contenir du soufre, de l'arsenic, du plomb et du fer ; on le purifie, en l'additionnant de 1/10e de son poids de salpêtre ou d'un mélange de CO^3Na^2 et de soufre, puis en le maintenant ainsi fondu, pendant 1 heure, dans un creuset, en agitant fréquemment avec une baguette en terre réfractaire.

Cristallisation. — Le bismuth fondu et purifié est introduit dans une boîte de bois mince que l'on recouvre. Quand une croûte commence à se former, on décante.

HUITIÈME LEÇON. — Carbone. — Carbone pur. — Noir de fumée. — Noir animal. — Expériences : préparations du plomb, du zinc et du cuivre par la réduction des oxydes. — Essai des houilles. — Pyrophore de Gay-Lussac. — Action du charbon sur les eaux calcaires. — Désinfection des eaux fétides. — Décolorations par le noir animal

CARBONE.

$$C^2 = 24$$

Propriétés physiques. — Dimorphe : système cubique (diamant, D = 3.50 — 3.55) ; système rhomboédrique (graphite, D = 2.25 — 2.26). Amorphe. — Infusible.

Préparations.

1. — *Carbone pur.* On l'obtient par calcination des matières organiques non azotées. — Le sucre peut donner un charbon très dur et compact : on l'imbibe d'un sirop très épais, après une première calcination dans un creuset fermé, et l'on chauffe de nouveau ; ces opérations, répétées plusieurs fois, donnent un charbon assez dur pour rayer le verre.

2. — *Noir de fumée.* On brûle des matières grasses ou résineuses, dans un têt à rôtir, au-dessus duquel on place une assiette, où vient se déposer le carbone qui a échappé à la combustion. On le purifie par calcination, dans un creuset, ou en l'humectant d'acide sulfurique, séchant et calcinant modérément. On obtiendrait, immédiatement, un beau noir pur, par calcination du camphre.

3. — *Noir animal.* On calcine des os, préalablement dégraissés et concassés, dans un creuset luté avec de l'argile, ou dans une cornue en grès de 250^{cc} communiquant, par un tube de 0,50 de longueur et de 1 $^1/_2$ à 2^c de diamètre, avec un ballon à long col tubulé. Après cessation de dégagement gazeux, l'opération est terminée ; il faut laisser refroidir la cornue avant d'ouvrir.

Expériences.

1. — *Réductions.*

a) PLOMB.

$$Pb^2 = 413; D = 11,37.$$
$$F = 335^\circ ; E = 1040^\circ.$$

On chauffe fortement, pendant une demi-heure, dans un creuset couvert, un mélange intime de 10gr. de charbon de bois finement pulvérisé et de 60grs de litharge, auquel on ajoute, comme fondant, 80grs de chlorure de sodium (ClNa) ou un mélange de 25grs de carbonate de potasse (CO^3K^2) et de 20grs de carbonate de soude (CO^3Na^2). Si le métal n'était pas bien réuni au fond, on le séparerait, des substances étrangères, par lévigation.

$$C + PbO = Pb + CO ; C + 2PbO = 2Pb + CO^2.$$

b) On chauffe, de la même manière, un mélange de 50grs de sulfure de plomb ou galène (PbS), 30grs CO^3K^2, 30grs CO^3Na^2, 8grs de tartre brut, avec quelques morceaux de fer. On obtient FeS en combinaison dans la scorie et du plomb métallique. — Le charbon provient ici de la calcination du tartre.

Essai des houilles. (Berthier.) — On chauffe doucement, pendant 1/4 d'heure, un mélange de 1gr. du charbon à essayer et de 50grs de litharge, recouvert de 20grs de litharge. On active ensuite le feu, pendant 5 à 10 minutes. Le pouvoir calorifique de la houille, c'est-à-dire le nombre de calories qu'elle peut donner par kilog. est 234p (p poids du plomb produit). Ce procédé est peu exact.

c) ZINC.

$$Zn = 65; \quad D = 7,15.$$
$$F = 412^\circ; \quad E = 929^\circ.$$

On chauffe, dans une cornue de 90cc, 10gr. de charbon de bois pulvérisé et 50gr. d'oxyde de zinc (ZnO) ou 80gr. de carbonate de

zinc (CO^3Zn) ; la cornue est munie d'un tube à dégagement se rendant sur la cuve à eau.

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

d) CUIVRE.

$$Cu^2 = 126 ; D = 8{,}92 ; F = 1054^o$$

Dans un tube à essais, ou mieux, dans une cloche courbe, en verre vert, entourée de cliuquant, on chauffe un mélange de 2gr. de charbon de bois pulvérisé avec 10gr. d'oxyde de cuivre (CuO) ou 15gr. de carbonate de cuivre (CO^3Cu).

$$2\,CuO + C = 2\,Cu + CO^2$$

e) PYROPHORE DE GAY-LUSSAC.

On chauffe, au rouge cerise clair, une cornue en grès contenant 90gr. sulfate de potasse (SO^4K^2) préalablement desséché et 50gr. de noir de fumée, mélangés intimement. La cornue est munie d'un tube à angle droit dont la branche verticale a plus de 0m,76 et qui plonge dans le mercure. Après cessation de dégagement gazeux, on laisse refroidir ; on ouvre seulement alors la cornue. La masse projetée dans l'air s'enflamme.

$$SO^4K^2 + 4\,C = 4\,CO + SK^2$$

2. — *Action sur les eaux calcaires.* — On porte à l'ébullition, pendant un quart d'heure, de l'eau de chaux additionnée de noir animal. Après filtration, elle ne bleuit plus le tournesol mais précipite encore l'oxalate d'ammoniaque.

3. — *Désinfection des eaux fétides.* — Dans 100cc d'eau d'égoût, ou contenant un peu de foie de soufre ou de sulfhydrate d'ammoniaque, on introduit 10 à 15gr. de noir animal ; après filtration, la liqueur est limpide, incolore et inodore.

4. — *Décolorations.* — Dans un flacon de 200cc, on agite 100cc de vin ou d'eau colorée par du tournesol, du campêche,

de l'encre rouge, de la fuchsine, du sulfate d'indigo, de la mélasse, etc., avec 15 gr. de noir animal finement pulvérisé. Après quelques instants, on filtre, la liqueur passe incolore. En traitant le noir par l'alcool, on lui enlèverait la fuchsine, par le carbonate de soude, le tournesol ou l'indigo; la matière colorante n'est donc pas détruite. Le noir lavé à l'acide chlorhydrique (ClH), et débarrassé du phosphate et du carbonate de chaux qu'il contenait, (60 %), doit être employé pour la décoloration des liqueurs acides.

II. — COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DES MÉTALLOIDES.

NEUVIÈME LEÇON. — Acides fluorhydrique, chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique. — Propriétés et préparations. — Gravure sur verre. — Absorption. — Épaillage. — Résidu : Sulfate de soude. — Sursaturation. — Mélange réfrigérant. — Teinture de la laine.

ACIDE FLUORHYDRIQUE.

$$FH = 20$$

Propriétés physiques. — Liquide acide fumant, très avide d'eau.

$$D_{12°} = 0{,}9879 ; \; E = 19°4.$$

Préparations.— 1° On chauffe doucement, dans une cornue de plomb, un mélange de 100 gr. fluorure de calcium (F^2Ca) et 170 cc d'acide sulfurique (SO^4H^2).

$$SO^4H^2 + F^2Ca = SO^4Ca + 2FH$$

L'acide se condense, en un liquide, dans un récipient refroidi adapté à la cornue.

Il faut avoir soin de ne pas dépasser 300°, car SO^4H^2 distillerait et le plomb entrerait en fusion.

Gravure sur verre. — On nettoye, avec soin, à l'alcool, une plaque de verre; on la lave, puis on la sèche et après l'avoir légèrement chauffée, on coule sur sa surface, le plus régulièrement possible, une couche d'un vernis formé de 4 parties de cire jaune et 1 partie d'essence de térébenthine, ou simplement de l'huile de lin siccative ; on y trace ensuite un dessin, avec une pointe métallique fine légèrement chauffée. Pendant 20 minutes la plaque est maintenue, le dessin en dessous, sur un têt à rôtir chauffé à 60° et contenant 10 gr. F^2Ca et 17 cc SO^4H^2 bien mélangés ; on lui superpose quelques feuilles de papier à filtre humectées d'eau. L'opération terminée, le vernis est enlevé et la plaque nettoyée à l'essence.

L'encre Kessler, composée d'acide fluorhydrique (FH), de fluorhydrate d'ammoniaque ($FAzH^4$), d'acide acétique ($C^2H^4O^2$) et de sulfate de baryte (SO^4Ba), permet d'écrire sur verre avec des plumes métalliques.

On obtient une gravure transparente, en versant de l'acide fluorhydrique liquide sur la plaque à graver.

$$SiO^2 + 4FH = F^4Si + 2H^2O$$

ACIDE CHLORHYDRIQUE.

$$ClH = 36.5$$

Propriétés physiques. — Gaz incolore, odeur piquante, saveur acide. D = 1,2696 ; P = 1,641. — Se liquéfie à 80° ; il fume à l'air, en se combinant avec la vapeur d'eau. $S^0 = 500^{Vol}$; densité de la solution concentrée = 1,17 ; elle contient 33 % de ClH ; t = 51°,5 ; $\omega = 96^{at}$.

Préparations. — 1° On chauffe, dans un ballon de verre, 100gr. de chlorure de sodium fondu et concassé (ClNa), avec 100cc d'acide sulfurique (SO^4H^2),

$$ClNa + SO^4H^2 = SO^4NaH + ClH.$$

Le gaz se recueille par déplacement ou sur une cuve à pétrole.

2° On chauffe, dans un ballon, la solution d'acide chlorhydrique du commerce, avec quelques morceaux de charbon de bois.

Expérience. — *Absorption.* — Si l'on retourne sur l'eau une éprouvette pleine de ClH, le gaz est absorbé.

Applications. — *Épaillage.* — ClH sec, qui a la propriété d'attaquer les substances végétales et de les rendre friables, est employé pour l'épaillage de la laine, qu'il n'altère nullement.

Blanchiment. — Dans le blanchiment du coton, on fait usage d'un bain de ClH dilué, après le débouillage ou passage à la chaux, afin d'enlever complètement le savon calcaire formé.

Résidu.

SULFATE DE SOUDE.

$$SO^4Na^2 + 10H^2O = 322$$

$$D = 1.462; \quad S^{10} = 0,23; \quad S^{34} = 4,12$$

Le résidu de la réaction de l'acide sulfurique sur le sel marin est additionné d'eau, puis de craie en poudre, jusqu'à cessation d'effervescence. On porte la liqueur à l'ébullition, on filtre et on évapore tant qu'il commence à se produire un dépôt. On purifie le sel par plusieurs cristallisations successives, jusqu'à complète neutralisation. Finalement, on le laisse cristalliser dans une solution de densité 1,26 à l'ébullition.

Sursaturation. — On fait bouillir, quelques instants, dans un ballon de 200^{cc}, une solution de $100^{gr.}$ sulfate de soude dans 25^{cc} d'eau; puis on recouvre le ballon avec une feuille de papier humecté d'eau et on le laisse refroidir. Le liquide froid se prend en masse cristalline, dès que l'on y projette un cristal de sulfate de soude.

Mélange réfrigérant. — Un mélange de 100gr. sulfate de soude et 65cc ClH produit un abaissement de température de + 10° à — 20°.

Teinture de la laine. — Le sulfate de soude est constamment employé dans la teinture de la laine, avec les colorants acides, pour obtenir des nuances unies et régulières.

Pour teindre 100 kgs de laine, on emploiera, en général, un bain de 3000 litres d'eau additionnée de 2 kgs,500 à 5 kgs de sulfate de soude et de 1/2 à 1 litre d'acide sulfurique (SO^4H^2). La nuance se fixe d'autant plus rapidement qu'il y a plus d'acide ; le sulfate de soude joue le rôle de modérateur ; en retardant la fixation du colorant, il facilite l'unissage.

On ajoute ensuite le colorant ; puis on entre à froid ou à température tiède, particulièrement avec les ponceaux ; on élève graduellement à l'ébullition, qu'on maintient environ 1/2 heure, en remuant la matière, puis on rince et on sèche.

BISULFATE DE SOUDE.

$$SO^4NaH = 120$$

Le sulfate de soude, additionné d'acide sulfurique, donne un bisulfate qui cristallise dans une liqueur acide.

ACIDE BROMHYDRIQUE.

$$BrH = 81$$

Propriétés physiques. — Gaz incolore, odeur piquante, saveur acide, donne à l'air des fumées blanches d'hydrate en se combinant avec la vapeur d'eau.

$D = 2,798$; $P = 3,63$; se liquéfie à — 69° ; $S = 600^{vol.}$

Préparations. — 1. — On chauffe doucement un mélange de 100gr. bromure de calcium (Br^2Ca), 60cc d'acide sulfurique (SO^4H^2) et 50cc d'eau. — Le gaz se recueille par déplacement ou sur le mercure.

$$Br^2Ca + SO^4H^2 = SO^4Ca + 2BrH$$

BrH est décomposé partiellement par SO^4H^2.

2. — Dans une éprouvette à pied, on introduit du phosphore amorphe mélangé à du verre pilé humecté d'eau. A l'orifice, on adapte un bouchon traversé par un tube abducteur et un tube à entonnoir bouché, par lequel on verse du brome : $Br^3P + 3H^2O = PO^3H^3, + 3BrH$.

3. — On dirige un courant d'acide sulfhydrique (H^2S) dans une solution aqueuse de brome : $H^2S + Br^2 = 2BrH + S$.

4. — On fait arriver, goutte à goutte, au moyen d'un entonnoir à robinet, du brome sur de la paraffine fondue à 180°, au bain d'huile.

$$C^nH^{2n+2} + Br^2 = BrH + C^nH^{2n+1}Br$$

ACIDE IODHYDRIQUE.

$$IH = 128$$

Propriétés physiques. — Gaz incolore, odeur piquante, saveur acide, donne à l'air des fumées blanches d'hydrate, en se combinant avec la vapeur d'eau.

D = 4.443 ; P = 5.73. — Se liquéfie par refroidissement et se solidifie à — 55°. — $S^{10} = 425^{vol.}$

Préparations. — 1. — Dans une petite cornue tubulée, on chauffe $1^{gr.}$ de phosphore rouge avec 10^{cc} d'eau et $10^{gr.}$ d'iode. Le gaz se recueille par déplacement.

On peut encore mélanger l'iode à une solution de phosphore dans le sulfure de carbone et humecter légèrement les cristaux obtenus.

$$I^3P + 3H^2O = PO^3H^3 + 3IH$$

2. — On dissout $5^{gr.}$ d'iode dans du sulfure de carbone. — Dans cette solution placée sous une couche d'eau, on fait arriver un courant d'acide sulfhydrique. — L'acide iodhydrique produit se dissout dans l'eau.

$$H^2S + I^2 = 2IH + S$$

DIXIÈME LEÇON. — Eau. — Propriétés et synthèse. — Préparation de l'eau distillée. — Eau oxygénée. — Propriétés, préparation, réactifs, applications. — Acide sulfhydrique. — Propriétés; préparations; expériences : combustion, réductions, production des sulfures insolubles. — Bisulfure d'hydrogène. — Propriétés et préparation. — Résidu : protochlorure de fer. — Application en teinture.

EAU.

$$H^2O = 18$$

Propriétés physiques.

$$F = 0^\circ;\ E = 100^\circ;\ D = 1;\ n = 1{,}33;\ t = 423^\circ$$

Synthèse. — La combustion de l'hydrogène dans l'air produit de l'eau. $H^2 + O = H^2O$.

Analyse. — L'eau est décomposée par un courant électrique en ses éléments, hydrogène et oxygène.

$$2H^2O = \overset{+}{(2H^2)} + \overset{-}{(O^2)}$$

Eau distillée. — On fait bouillir de l'eau dans une cornue de verre et on condense les vapeurs dans un ballon à long col adapté à la cornue et plongeant dans l'eau froide ; on ne recueille pas les premières portions qui passent et on s'arrête quand les 3/4 de l'eau ont distillé.

EAU OXYGÉNÉE.

$$H^2O^2 = 34.$$

Propriétés physiques. — Liquide incolore, inodore, saveur métallique désagréable. — Au maximum de concentration : D = 1, 452. — Très étendue est stable.

Préparation. — Dans un verre cylindrique entouré de glace et contenant 200gr. d'eau et 20cc d'acide chlorhydrique, on verse par petites quantités, en agitant, une bouillie faite avec

$10^{gr.}$ bioxyde de baryum (BaO^2) et un peu d'eau, puis de l'acide sulfurique (SO^4H^2), goutte à goutte, jusqu'à ce que la baryte soit entièrement précipitée. On filtre, puis on recommence une 2e et une 3e fois à introduire dans la liqueur, successivement du bioxyde de baryum et de l'acide sulfurique.

$$Ba^2O^2 + 2\,ClH = Cl^2Ba + H^2O^2;$$
$$Cl^2Ba + SO^4H^2 = SO^4Ba + 2ClH.$$

Réactifs. — *a*) Une solution d'acide chromique à 1/100 ou de bichromate de potasse acidulé bleuit par H^2O^2. — *b*) Une solution de permanganate de potasse (MnO^4K) est décolorée. — *c*) L'empois d'amidon ioduré prend une coloration bleue. —

Applications. — L'eau oxygénée transforme en sulfates incolores ou peu colorés les sulfures noirs de plomb, de cuivre et de fer (surtout lorsqu'ils sont récemment précipités et humides) On s'en sert pour restaurer les vieux tableaux noircis par l'acide sulfhydrique, pour blanchir la soie sauvage et les plumes d'autruche. C'est le meilleur agent de blanchiment pour la laine : on la trempe, quelques heures, dans une solution diluée, légèrement alcaline, d'eau oxygénée, ensuite on la lave avec soin, d'abord à l'eau acidulée à l'acide sulfurique, puis à l'eau pure.

ACIDE SULFHYDRIQUE.

$$H^2S = 34$$

Propriétés physiques. — Gaz incolore, odeur fétide. $D = 1.171$; $P = 1.523$; $S_0(\text{eau}) = 4,37$; $S_0(\text{alcool}) = 18$; $F = -85°$; $E = -70°$.

Préparations. — 1. — Dans un col droit muni d'un bouchon à deux trous ou dans un flacon bitubulé, on introduit $50^{gr.}$ sulfure de fer (SFe) concassé et on y verse, peu à peu, un mélange de 50^{cc} d'acide sulfurique et 300^{cc} d'eau ou de 150^{cc} d'acide chlorhydrique et 300^{cc} d'eau.

$$SFe + 2ClH = Cl^2Fe + H^2S.$$

2. — Dans un ballon de 250^cc, on chauffe un mélange de 50^gr. de sulfure d'antimoine (Sb^2S^3) et 100^cc d'acide chlorhydrique.

$$Sb^2S^3 + 6ClH = Cl^6Sb^2 + 3H^2S$$

Expériences. — 1. — H^2S est un gaz combustible et non comburant : $2H^2S + 3O^2 = 2H^2O + 2SO^2$; — 2. H^2S est acide ; — 3. Solubilité de H^2S dans l'eau ; — 4. Un charbon allumé produit des fumées épaisses et un dépôt de soufre dans un mélange de 2 vol. H^2S et 5 vol. d'air ; — 5. Un morceau de charbon de bois, saturé de H^2S, détone dans l'oxygène ; — 6. Dans un flacon de 250^cc plein de H^2S, on introduit rapidement 2 à 3^cent. c. d'acide azotique monohydraté (Az^2O^5, H^2O), il y a dépôt de soufre et quelquefois inflammation ; — 7. H^2S précipite les métaux à l'état de sulfures, sauf les métaux alcalins et alcalino-terreux ; — 8. H^2S réduit les sels de sesquioxyde de fer (Fe^2O^3) à l'état de sels de protoxyde (FeO)

BISULFURE D'HYDROGÈNE.

$$H^2S^2 = 66$$

Propriétés physiques. — Liquide jaune, odeur désagréable, brûle au contact d'une flamme.

Préparation. — On fait bouillir dans un ballon de 1 litre, pendant 1 heure, 50^gr. fleur de soufre, 50^gr. chaux, 250^gr. d'eau, en maintenant constant le volume par addition d'eau, mais sans interrompre l'ébullition.

La solution jaune rougeâtre de bisulfure de calcium (CaS^2), ainsi obtenue, est versée lentement dans un entonnoir fermé par un bouchon de liège et contenant un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique et d'eau. — Des gouttes huileuses de H^2S^2 se rassemblent au fond.

Résidu.

PROTOCHLORURE DE FER.

$$Cl^2Fe + 4H^2O = 199$$

Propriétés physiques. — S (eau) = 1,4 ; D = 1,93.

Préparation. — La solution formant le résidu de la préparation de l'acide sulfhydrique est décantée et filtrée, puis évaporée dans un ballon jusqu'à la densité 1,38 à l'ébullition. On laisse cristalliser dans le ballon bouché afin d'éviter l'altération par l'air.

Teinture. — Le protochlorure de fer (Cl^2Fe), encore appelé muriate, sert quelquefois pour le noir au campêche par impression sur laine.

ONZIÈME LEÇON. — Ammoniaque. — Propriétés et préparations. — Expériences : solubilité ; gaz comburant et difficilement combustible. — Combustion dans l'oxygène et dans le chlore. — Décomposition par les métaux au rouge. — Amalgame d'ammonium. — Application : préparation de l'orseille et du tournesol.
Phosphure d'hydrogène gazeux. — Propriétés et préparations. — Solution dans le sous-chlorure de cuivre. — Combustion dans l'oxygène et dans le chlore.
Arséniure et antimoniure d'hydrogène. — Propriétés et production.

AMMONIAQUE.

$$AzH^3 = 17$$

Propriétés physiques. — Gaz incolore, à odeur vive et suffocante.

$D = 0{,}589$; $P = 0{,}7655$; S^0 (eau) $= 1147^v$; S^{15^0} (eau) $= 785$.

L'ammoniaque forme avec l'eau la combinaison AzH^3, H^2O ou AzH^4, HO.

Densité de la solution ammoniacale : 0,855. — La solution chauffée perd son gaz avant 70°. — Le charbon de bois à 0° absorbe 90^v de AzH^3.

Préparations. — 1. — On chauffe, au bain de sable, un ballon de 200 cc en verre peu fusible, dans lequel on a introduit un mélange fait rapidement de 50gr. de chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$) et 100gr. de chaux préalablement pulvérisés, puis de la chaux vive pour achever de remplir. — Le gaz se recueille sur le mercure, le pétrole ou par déplacement.

$$2\,Cl\,AzH^4 + CaO = Cl^2\,Ca + H^2O + 2\,AzH^3$$

2. — On chauffe, dans un ballon de 500cc, la solution ammoniacale du commerce, additionnée de quelques morceaux de charbon de bois; le gaz est dirigé dans un laveur à soude caustique (NaHO), puis à travers une colonne de chaux vive (CaO), si on se propose de l'obtenir sec.

Solution ammoniacale. — Le gaz, préparé par l'un des deux procédés précédents, est dirigé dans un laveur contenant la solution ammoniacale du commerce, puis dans une série de flacons de Woolf.

Expériences. — 1. — AzH^3 est difficilement combustible et incomburant; 2. — Absorption de AzH^3 par l'eau; 3. — Combustion de AzH^3 dans l'oxygène et dans le chlore (inflammation spontanée); 4.— Décomposition de AzH^3 par le fer ou le cuivre au rouge; 5. — Production de AzH^3 par la calcination des matières organiques azotées; 6. — *Amalgame d'ammonium.* Au moyen d'une percerette, on plonge dans du mercure un morceau de sodium bien nettoyé et de façon qu'il soit complètement immergé. Après dissolution et refroidissement, on ajoute à cet amalgame, en agitant, son volume d'une solution concentrée et froide de chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$). Il se forme aussitôt $(AzH^4)^2Hg$ dont le volume et la consistance sont beaucoup plus grands que celui du mercure employé.

Application.— Préparation de l'orseille.— On traite à froid, les lichens tinctoriaux par de l'eau ammoniacale. Après quelques minutes de contact, on filtre et on exprime avec

soin le liquide resté adhérent, puis on précipite par l'acide chlorhydrique (ClH). Le précipité est dissous dans AzH^3 et abandonné jusqu'au développement complet de la matière colorante :

$$\underset{\text{orcine}}{C^6H^3CH^3{}_1(OH)^2{}_{2.3}} + 3O + AzH^3 = \underset{\text{orcéine}}{C^7H^7AzO^3} + 2H^2O.$$

Les acides colorables se sont transformés en orcine qui, en présence de l'oxygène et de l'ammoniaque, s'est changée en une matière colorante rouge, l'orcéine.

L'orseille, très employée autrefois en teinture comme offrant l'avantage de donner des nuances unies dans les mélanges de couleurs, est remplacée actuellement par des colorants azoïques plus économiques et plus solides à la lumière, l'azocarmin (BASF), la rosinduline, le rouge naphtol, etc.

On prépare le *tournesol* de la même manière, en prolongeant l'oxydation. Avec $2O^2$ l'équation précédente nous donne $C^7H^7AzO^4$ l'azolitmine, matière colorante bleue. La masse obtenue, après fermentation prolongée, est additionnée de craie et moulée en pains.

On s'est servi, pendant longtemps, de la teinture de tournesol comme indicateur dans l'alcalimétrie et l'acidimétrie ; on emploie de préférence aujourd'hui l'orangé III (hélianthine ou méthyl-orange).

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE GAZEUX.

$$PH^3 = 34$$

Propriétés physiques.— Gaz incolore ; odeur alliacée. $D = 1.185$; $P = 1.54$; $S\,(eau) = \frac{1}{8}$; $E = -85^\circ$; $F = -132^\circ,5$.— Spontanément inflammable quand il renferme des traces de P^2H^4 (phosphure liquide).

Préparations.— 1. — Dans un ballon de 500^{cc}, on introduit $5^{gr.}$ de phosphore divisé et une lessive concentrée de soude caustique (NaHO), ou bien des morceaux de phosphore entourés de chaux délayée dans un peu d'eau, de façon à le remplir

presque entièrement. Il est prudent d'expulser l'air par un courant préalable d'hydrogène ou mieux d'anhydride carbonique (CO^2). On chauffe ensuite doucement.

$$4P + 3NaHO + 3H^2O = 3PO^2H^2K + PH^3.$$

2. — Dans un verre à pied contenant de l'eau, on introduit du phosphure de calcium (P^2Ca^2) ; le gaz spontanément inflammable qui se dégage peut être recueilli dans des éprouvettes renversées et pleines d'eau.

3.— **PH^3 non spontanément inflammable.**— Dans un petit flacon à trois tubulures, aux trois quarts rempli d'acide chlorhydrique (ClH), on introduit quelques morceaux de craie, puis après quelques instants, on projette, par un tube droit de gros diamètre, des fragments de P^2Ca^2 ; le gaz PH^3 se recueille par un tube à dégagement sur la cuve à eau.

$$P^2Ca^2 + 4ClH = 2Cl^2Ca + P^2H^4 ; \quad 5P^2H^4 = 6PH^3 + P^4H^2$$

Expériences.—1.—Solubilité de PH^3, lavé à ClH, dans le sous-chlorure de cuivre en solution chlorhydrique ($80^{vol.}$) ou dans le chlorure de chaux ; la solution chauffée laisse dégager son gaz ; 2. — Combustion de PH^3 dans l'oxygène ; 3. —Dans un flacon aux $^3/_4$ plein d'eau, on fait arriver un courant de chlore par un tube recourbé à son extrémité ; un autre tube, dont l'orifice est en regard du premier, amène PH^3. — Les gaz réagissent avec une vive lumière.

4. —En faisant arriver PH^3 au fond d'un verre à pied contenant du mercure et ClH, les vapeurs de P^2H^4 entraînées sont décomposées ; il se produit un dépôt de phosphure solide (P^4H^2).

ARSÉNIURE ET ANTIMONIURE D'HYDROGÈNE.

$AsH^3 = 78.$

Propriétés physiques. — Gaz incolore ; odeur alliacée, liquide à —102° ; D = 2,695 ; P = 3,49.

$SbH^3 = 123.$ — Ses propriétés sont inconnues.

Production. — *Recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement. Sa distinction d'avec l'antimoine.* — *Appareil de Marsh.* — On prépare de l'hydrogène avec du zinc et de l'acide sulfurique (SO^4H^2) pur. Le gaz est desséché par un laveur à SO^4H^2, auquel on adapte un tube effilé pour allumer, après expulsion complète de l'air. — La flamme légèrement jaunâtre devient livide, si on introduit dans l'appareil des matières renfermant de l'arsenic ou de l'antimoine et produit des taches sur une soucoupe froide de porcelaine. L'eau de chlore dissout les taches d'arsenic et pas celles d'antimoine. — La solution des taches dans l'acide azotique, évaporée et neutralisée par l'ammoniaque précipite par l'azotate d'argent en rouge brique avec l'arsenic, en noir ou pas (suivant la température) avec l'antimoine.

En chauffant le tube à dégagement, il se produit un peu au delà de la partie chauffée, un anneau miroitant d'arsenic ou d'antimoine.

DOUZIÈME LEÇON. — Carbures d'hydrogène. — Méthane. — Ethène ou Ethylène. — Ethine ou acétylène. — Gaz de l'éclairage. — Propriétés et préparations. — Expériences : combustions ; mélanges détonants ; diffusibilité.

MÉTHANE.

$$CH^4 = 16$$

Propriétés physiques. — Gaz incolore, presque inodore. $D = 0,5566$; $P = 0,732$; $S(eau) = 0,05449$; $t = -82°$; $\omega = 55at$

Préparation. — Dans une cornue en verre vert de 200^{cc} suivi d'un premier laveur à eau et d'un second laveur à acide sulfurique, on chauffe un mélange de $50^{gr.}$ d'acétate de soude ($C^2H^3O^2Na$) et $100^{gr.}$ de chaux sodée ; la chaux sodée peut être remplacée par un mélange de $40^{gr.}$ de soude caustique ($NaHO$) et $60^{gr.}$ de chaux :

$$C^2H^3O^2Na + NaHO = CH^4 + CO^3Na^2.$$

Expériences. — 1° Le méthane est un gaz combustible et non comburant ; — 2° il est plus léger que l'air ; — 3° mélange détonant 1^{vol} (CH^4) et 2 ^{vol} d'oxygène : $CH^4 + 2O^2 = CO^2 + 2H^2O$; — 4° combustion d'un mélange de 1^{vol} CH^4 et 2 ^{vol} de chlore : $CH^4 + 2\,Cl^2 = C + 4\,ClH$.

ÉTHÈNE OU ÉTHYLÈNE.

$$C^2H^4 = 28$$

Propriétés physiques. — Gaz incolore, odeur faiblement éthérée, insipide.

$D = 0{,}9784$; $P = 1{,}254$; $S^{10}(eau) = 0{,}184$; $S^{10}(alcool) = 3{,}086$.
$t = 9°,3$; $\omega = 58$; $E = -105°$; $F = -169°$

Préparation. — Dans un ballon de 500^{cc}, on chauffe à 165° un mélange de 50^{cc} d'alcool et 100^{cc} d'acide sulfurique additionné d'un peu de sable ; le ballon est suivi d'un premier laveur, contenant une solution de soude caustique, pour absorber l'anhydride carbonique et l'anhydride sulfureux et d'un second laveur, contenant de l'acide sulfurique, qui absorbe l'éther $(C^2H^5)^2O$.

$$C^2H^6O = C^2H^4 + H^2O \; ; \; 2C^2H^6O = (C^2H^5)^2O + H^2O.$$

Expériences. — 1. — C^2H^4 est un gaz combustible, brûlant avec une flamme éclairante ; 2. — Mélange détonant de 1^{vol} d'éthène et 3$^{vol.}$ d'oxygène : $C^2H^4 + 3O^2 = 2CO^2 + 2H^2O$ 3°. — Combustion d'un mélange de 1 $^{vol.}$ d'éthène et 2 $^{vol.}$ de chlore : $C^2H^4 + 2\,Cl^2 = C^2 + 4ClH$.

CHLORURE D'ÉTHÈNE ou *liqueur des hollandais*.

$$C^2H^4Cl^2 = 99$$

Propriétés physiques. — Liquide huileux d'une odeur éthérée et d'une saveur sucrée. — $D^{20} = 1{,}252$; $E = 85°$; insoluble dans l'eau.

Préparations. *a*) — On dirige C^2H^4 et Cl^2 dans un ballon muni d'une tubulure inférieure par laquelle le chlorure d'éthène vient s'écouler dans un flacon refroidi.

b) On fait arriver un courant de C^2H^4 dans un mélange de 20gr. de bioxyde de manganèse, 30gr. de chlorure de sodium, 40cc d'eau et 28cc d'acide sulfurique. Le produit distillé est lavé avec une solution de soude caustique (NaHO), puis à l'eau et rectifié ; on recueille ce qui passe entre 82° et 85°.

BROMURE D'ÉTHÈNE.

$$C^2H^4Br^2 = 188$$

Propriétés physiques.—Liquide incolore, odeur éthérée, saveur sucrée. $D^{20} = 2{,}183$; $F = 9°{,}5$; $E = 131°{,}4$; insoluble dans l'eau.

Préparation.— On fait arriver un courant d'éthène dans du brome sous l'eau ; on lave à l'eau alcaline, puis à l'eau pure ; on sèche sur du chlorure de calcium et on distille, en recueillant ce qui passe à 130°.

ÉTHINE OU ACÉTYLÈNE.

$$C^2\,H^2 = 26$$

Propriétés physiques. — Gaz incolore, odeur désagréable.

$$D^0_{76} = 0{,}92 \,;\; P = 1{,}19 \,;\; S\,(\text{eau}) = 1^v \,;\; t = 37° \,;\; \omega = 68\text{at}$$

Préparation. — On adapte à un bec Bunsen, brûlant intérieurement, un tube courbé, communiquant à un réfrigérant de Liebig, suivi d'une série de flacons de Woolf, contenant du chlorure cuivreux ammoniacal. On détermine l'aspiration, à l'extrémité de l'appareil, au moyen d'une trompe. Le tirage doit être réglé de manière que la flamme soit sur le point de sortir par les orifices qui donnent accès à l'air. Il se forme un précipité rouge d'acétylure de cuivre qui détone par la chaleur ou à 120°. — Ce précipité, traité par ClH, se décompose en donnant de l'acétylène, que l'on recueille sur la cuve à mercure :

$$Cl^2Cu^2 + 2AzH^3 + H^2O + C^2H^2 = C^2H^2\,Cu^2\,O + 2ClAzH^4$$
$$C^2H^2Cu^2O + 2\,ClH = C^2H^2 + Cl^2Cu^2 + H^2O$$

La solution de sous-chlorure de cuivre ammoniacal se prépare, au moment d'en faire usage, comme suit : à 100^{cc} d'acide chlorhydrique (ClH), on ajoute environ 5$^{gr.}$ de sous-oxyde de cuivre (Cu^2O), puis 100^{cc} d'ammoniaque (AzH^3), en évitant le contact de l'air.

GAZ DE L'ÉCLAIRAGE.

Préparation. — Dans une cornue en grès de 250^{cc}, reliée par l'intermédiaire d'une allonge à un ballon à long col tubulé, on chauffe un mélange de 100$^{gr.}$ de houille grasse pulvérisée et 100$^{gr.}$ de sable. On peut aussi chauffer de la houille pulvérisée dans un fourneau de pipe qu'on remplit à moitié et qu'on bouche avec de l'argile; le gaz dégagé renferme 30 à 40 $^0/_0$ de méthane. — Le résidu ou coke occupe à peu près un volume double de celui de la houille employée.

On obtient environ, avec 100 k^{gs} de houille (soit 1 hectol., 25) : 30 mètres cubes de gaz, 5 k^{gs},5 de goudron, 7^{litres},50 d'eau ammoniacale, et 1$^{hectol.}$,85 de coke (72 à 74 k^{gs}). — La puissance calorifique du coke est les $\frac{13}{14}$ de celle de la houille.

Le gaz renferme, en moyenne. 50 $^0/_0$ d'hydrogène, 35 $^0/_0$ de méthane (CH^4), 8 $^0/_0$ d'oxyde de carbone (CO), 1,7 $^0/_0$ d'anhydride carbonique (CO^2), 1 $^0/_0$ d'azote et 4,3 $^0/_0$ de carbures divers.

Expériences. — 1. — Expériences de légèreté et de diffusibilité, comme pour l'hydrogène.

2. — Explosion : on ajuste sur un flacon à 2 tubulures un tube droit de 1^{cent} de diamètre et de 30^{cent} de hauteur et un tube à angle droit plongeant jusqu'au fond, et communiquant avec une prise de gaz. Après quelques instants, l'air étant expulsé, on allume le gaz à l'extrémité du gros tube, on ferme le robinet et on enlève le bouchon portant le tube à angle droit. La combustion continue ; après quelque temps, la flamme descend à l'intérieur et, à ce moment, une explosion se produit.

La puissance dynamique ou le potentiel du gaz de l'éclairage est de 4361 tonnes-mètres, c'est-à-dire qu'un kilog. de gaz (environ 2 mètres cubes), en brûlant, peut élever 4361 tonnes à 1 mètre de hauteur.

Le mélange de gaz et d'air est explosif, avec une proportion de gaz comprise entre 6 et 28 %. — La proportion de 3 % suffit pour rendre l'air dangereux à respirer.

3. — Un jet de gaz d'éclairage, dirigé sur du chlorate de potasse (ClO^3K) fondu dans un têt, s'enflamme avec une flamme très éclairante d'un violet pâle.

III. — COMPOSÉS HALOGÉNÉS DES MÉTALLOIDES.

TREIZIÈME LEÇON. — Protochlorure et bichlorure de soufre. — Expériences. — Chlorure et iodure d'azote. — Chlorure et oxychlorure de phosphore. — Chlorure d'arsenic.

PROTOCHLORURE DE SOUFRE.

$$Cl^2 S^2 = 135$$

Propriétés. — Liquide jaune, oléagineux, odeur désagréable.

$$D^0 = 1{,}687 ; \qquad E = 136^o.$$

Préparation. — On fait arriver un courant de chlore lavé et séché, sur du soufre fondu dans une cornue tubulée à laquelle est adapté un ballon à long col refroidi. On distille ensuite dans un ballon muni d'un réfrigérant de Liebig.

Expériences. — 1. — Cl^2S^2 dissout le soufre, le brome et l'iode. — 2; Cl^2S^2 dissout le phosphore en formant $PhCl^3S$. 3. — Cl^2S^2 est décomposé par l'eau.

$$2Cl^2S^2 + 2H^2O = 4ClH + SO^2 + 3S;$$

4. — L'arsenic, l'antimoine, l'étain le décomposent avec dégagement de chaleur;

5. Il possède la propriété d'épaissir les huiles;

6. On l'ajoute dans la proportion de 2 % au sulfure de carbone (CS^2), pour vulcaniser le caoutchouc.

BICHLORURE DE SOUFRE.

$$Cl^2S = 103$$

Propriétés. — Liquide rouge. D = 1,62; E = 64°.

Préparation. — On fait passer un courant de chlore dans Cl^2S^2.

Expériences. — Action sur l'eau.

$$5Cl^2S + 5H^2O = 10ClH + S^5O^5$$

CHLORURE D'AZOTE.

$$Cl^3Az = 120.5$$

Propriétés physiques. — Liquide oléagineux, jaune clair. Irrite fortement les yeux. — Détone à 96° et par le contact de certains corps. L'explosion est très violente; on ne doit la répéter que sur une goutte de produit au plus, chauffée sur une feuille de papier ou placée dans un vase très mince soufflé à la lampe.

Soluble dans le sulfure de carbone. Les solutions alcalines, l'ammoniaque, les sulfures métalliques, l'acide chlorhydrique l'altèrent sans explosion.

$$D = 1.653.$$

Préparation. — 1. — Dans un entonnoir dont l'extrémité plonge dans le mercure, on introduit une solution saturée de sel marin ($ClNa$), puis on lui superpose une solution au 1/10ᵉ de chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$), dans laquelle on fait arriver un courant lent de Cl. On enlève l'entonnoir et on le bouche avec le doigt ; les gouttes huileuses de Cl^3Az sont introduites dans une capsule en verre mince soufflée.

2. — Une solution de $ClAzH^4$ est électrolysée par 10 éléments Bunsen ; la solution est recouverte d'essence. Le chlorure d'azote se décompose au fur et à mesure de sa production.

IODURE D'AZOTE.

$$I^3Az = 395$$

Propriété. — Poudre d'un brun noirâtre qui, étant sèche, détone par le moindre frottement.

Préparation. — On verse de l'ammoniaque (AzH^3) sur de l'iode pulvérisé ; après quelque temps, on décante la liqueur et on lave la poudre insoluble qui reste ; on la recueille sur des filtres et on la sèche.

Il paraît exister plusieurs iodures d'azote. D'après Szuhay, si on le prépare par addition d'ammoniaque à une solution saturée d'iode dans l'iodure de potassium (IK), et qu'on lave le produit obtenu, avec une solution de sulfate de soude (SO^4Na^2) à 1 °/₀, il répond à la formule $AzHI^2$:

$$3\,AzH^3 + 4I = 2AzH^4I + AzHI^2$$

D'après M. Sarrau, le potentiel ou la mesure de la force explosive de l'iodure d'azote serait de 148 tonnes-mètres.

TRICHLORURE DE PHOSPHORE.

$$Cl^3P = 137.5$$

Propriétés physiques. — Liquide incolore, odeur vive et pénétrante.

D = 1.45 ; E = 78. Décomposé par l'eau.

Préparation. — 1. — On fait arriver un courant lent de chlore sec sur du phosphore fondu dans une cornue tubulée communiquant avec un récipient refroidi. Le phosphore doit être recouvert d'une petite quantité de Cl^3P et le chlore arriver à la surface de ce liquide.

2.— On dirige un courant de chlore sec dans une solution de phosphore dans Cl^3P maintenue froide. Quand des cristaux de Cl^5P se déposent on ajoute du phosphore. Finalement, on distille et on recueille ce qui passe à 76°.

PENTACHLORURE DE PHOSPHORE.

$Cl^5P = 208.5$

Propriétés physiques. — Solide cristallin, jaune clair; odeur forte et irritante. Ses vapeurs attaquent les yeux.

Décomposé par l'eau.

F = 148°; E = 148°

Préparation. — On l'obtient, en dirigeant un courant de chlore sec sur Cl^3P placé dans un grand ballon refroidi. Quand toute la masse est solidifiée, on chauffe à 80° pour éliminer Cl^3P.

OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.

$POCl^3 = 153,5.$

Propriétés physiques. — Liquide incolore, odeur irritante.

D = 1.7; F = —1°5; E = 107.2

Préparation. — Dans une cornue tubulée, fixée par son col à un réfrigérant de Liebig, on introduit $50^{gr.}$ Cl^3P et on ajoute, par la tubulure, $0^{gr.}$ 5 chlorate de potasse (ClO^3K) fondu et finement pulvérisé. Quand la réaction est calmée, on ajoute une nouvelle dose de ClO^3K, en continuant jusqu'à ce que l'on ait employé $20^{gr.}$. Finalement, on distille, en recueillant ce qui passe à 110°.

CHLORURE D'ARSENIC.

$Cl^3As = 181,5$

Propriétés physiques. — Liquide incolore, fumant à l'air. D = 2,05 ; E = 130,2. — Décomposé par l'eau.

Préparation. — On fait arriver un courant de chlore, lavé et desséché, dans une cornue tubulée de 200^{cc}, contenant $20^{gr.}$ d'arsenic, qu'on chauffe légèrement. Le chlorure vient se condenser dans un ballon à long col tubulé adapté à la cornue.

QUATORZIÈME LEÇON. — Fluorure et chlorures d'antimoine. — Fluorure double d'ammonium et d'antimoine. — Sels doubles de Haen. — Applications à la teinture du coton.

FLUORURE D'ANTIMOINE.

$F^3Sb = 177$

Propriétés. — Cristallise difficilement, très soluble et déliquescent. — Attaque le verre. — Décomposé par l'eau.

Préparation. — On dissout l'oxyde d'antimoine (Sb^2O^3) dans l'acide fluorhydrique FH.

FLUORURE DOUBLE D'AMMONIUM ET D'ANTIMOINE.

$8\,F^3Sb;\ 2\,FAzH^4$

Propriétés. — Il renferme 77,5 °/₀ de Sb^2O^3. — Soluble dans les 2/3 de son poids d'eau. — A l'état sec, est inaltérable dans l'air.

Préparation. — On tait dissoudre 1168 p^{ies} d'oxyde d'antimoine (Sb^2O^3) dans 1040 p^{ies} d'acide fluorhydrique (FH) à 50 °/₀

Dans la liqueur saturée à chaud, on ajoute 132gr. de phosphate d'ammoniaque bibasique. Le sel cristallise par concentration et refroidissement de la solution.

Le fluorure double d'antimoine et de potasse, qu'on peut préparer de même, présente, comme le précédent, sur le fluorure d'antimoine, l'avantage de ne pas être décomposé par l'eau.

SELS DOUBLES DE HAËN.

Ces sels ont les formules générales $F^3Sb + ClR$ et $F^3Sb + SO^4R^2$; on les obtient en ajoutant à F^3Sb dissous, la quantité équivalente de chlorure et sulfate alcalin et concentrant, par évaporation, jusqu'à ce que le sel cristallise par refroidissement. Voici les principaux: F^3Sb,ClK, soluble dans deux fois son poids d'eau à 24°, contient 57.5 °/₀ de Sb^2O^3. — F^3Sb, ClNa, assez soluble, contient 61,5 °/₀ Sb^2O^3. — F^3Sb, $ClAzH^4$ très soluble. —F^3Sb, SO^4K^2 contient 41, 3 °/₀ Sb^2O^3 et F^3Sb, SO^4Na^2: 45,5 °/₀.

SEL DE HAËN : FLUORURE D'ANTIMOINE, SULFATE D'AMMONIAQUE.

$$F^3Sb, SO^4(AzH^4)^2$$

C'est le plus important de ces sels. Il se présente sous la forme de cristaux hexagonaux, très solubles. — $S^{24} = 1,40$ $S^{100} = 15$. — Il renferme 46,94 °/₀ de Sb^2O^3. — N'est pas déliquescent. — Il attaque les métaux et le verre.

Teinture du coton. — Le coton est mordancé au tannin et vaporisé ; on fixe ensuite à 40°, dans le bain suivant : eau 1000 ; sel de Haën 4k ; cristaux de soude 1k. — Les couleurs sont plus brillantes et plus nourries qu'avec l'émétique.

TRICHLORURE D'ANTIMOINE.

$$Cl^3Sb = 226,5$$

Propriétés. — F = 73 ; E = 223° ; D = 3.06.

Décomposable par l'eau en donnant un oxychlorure SbOCl ou poudre d'Algaroth.

Préparation. — On traite l'antimoine par un mélange de 20^{cc} d'acide chlorhydrique (ClH) et 4^{cc} d'acide azotique (AzO^3H). On évapore à sec et on distille. Il se forme d'abord Cl^5Sb qui se décompose, par la distillation, en Cl^3Sb et Cl^2.

Usage. — Employé pour cautériser et pour bronzer les métaux. Additionné de chlorures alcalins, on l'a proposé pour remplacer l'émétique en teinture.

PENTACHLORURE D'ANTIMOINE.

$Cl^5Sb = 297.5$

Propriétés. — Liquide jaune, odeur suffocante, fumant à l'air : absorbe l'eau et forme des cristaux : $Cl^5Sb + 4H^2O$.

Préparation. — On dirige un courant de chlore lavé et desséché, dans une cornue tubulée de 200^{cc}, contenant 20$^{gr.}$ d'antimoine, légèrement chauffée ; le chlorure produit se condense dans un ballon à long col tubulé adapté à la cornue.

PENTACHLORURE D'ANTIMOINE HYDRATÉ ou OXYMURIATE D'ANTIMOINE.

$Cl^5Sb + 4H^2O$

Préparation. — Il se prépare, sous forme d'une solution concentrée, en dissolvant l'antimoine dans 20^{cc} d'acide chlorhydrique (ClH) additionnés de 4^{cc} d'acide azotique ($Az^2O^5,4H^2O$). — On l'emploie dilué et neutralisé en partie par la soude caustique (NaHO).

Usage. — Il sert pour fixer l'acide tannique sur coton.

QUINZIÈME LEÇON. — Fluorure et chlorure de bore. — Fluorure et chlorure de silicium. — Acide fluosilicique. — Fluosilicates. — Chlorures de carbone.

FLUORURE DE BORE.

$$F^3B = 68$$

Propriétés physiques. — Gaz incolore, très avide d'eau, fumant à l'air. — S (eau) = 800 ; D' = 2,31. — Carbonise le papier.

Préparation. — On chauffe, dans un petit ballon muni d'un tube à dégagement se rendant sur la cuve à mercure, un mélange de 10gr. d'anhydride borique (B^2O^3) pulvérisé, 20gr. de fluorure de calcium (F^2Ca) et 70cc d'acide sulfurique (SO^4H^2).

$$B^2O^3 + 6\,FH = 2\,F^3B + 3\,H^2O$$

Expérience. — Avec une grande quantité d'eau, on a la réaction suivante :

$$4\,F^3B + 3\,H^2O = BO^3H^3 + 2\,BF^4H \text{ (acide fluoborique).}$$

CHLORURE DE BORE.

$$Cl^3B = 117,5$$

Propriétés physiques. — Liquide incolore, très mobile.

$$D^0 = 1,39 \; ; \; E = 17^\circ$$

Préparation. — On fait passer un courant de chlore lavé et séché, sur du bore amorphe chauffé dans un tube en verre vert, et on condense la vapeur dans un tube en U, entouré d'un mélange réfrigérant.

FLUORURE DE SILICIUM.

$$F^4Si = 104$$

Propriétés physiques. — Gaz incolore, odeur forte. — Se liquéfie par pression. Solide à 140°. — D = 3.37 ; P = 4.36.

Préparation. — On chauffe, dans un ballon de 200^{cc}, un mélange de 20$^{gr.}$ fluorure de calcium (F^2Ca), 20$^{gr.}$ anhydride silicique, sable ou verre pilé (SiO^2) et 65^{cc} acide sulfurique (SO^4H^2).

Le gaz se recueille sur la cuve à mercure ou à pétrole.

$$2F^2Ca + SiO^2 + 2SO^4H^2 = 2SO^4Ca + 2H^2O + F^4Si$$

TÉTRACHLORURE DE SILICIUM.

$$Cl^4Si = 170$$

Propriétés physiques. — Liquide incolore, fumant à l'air. D = 1.52.

Préparation. — On mélange de la silice (SiO^2) amorphe pure, obtenue par précipitation, de la moitié de son poids de noir de fumée et on en forme, avec de l'huile, une pâte qu'on divise par petits fragments et qu'on saupoudre de noir. Après avoir chauffé la masse, au rouge vif, dans un creuset, on l'introduit dans une cornue en grès tubulée, qu'on porte au rouge, en y faisant arriver un courant de chlore sec.

Le liquide va se condenser dans des tubes en U entourés d'un mélange réfrigérant.

ACIDE FLUOSILICIQUE.

$$SiF^6H^2 = 144$$

N'est connu qu'en solution aqueuse; au maximum de concentration, sa densité est 1,316.

Préparation. — Dans un verre à pied, on introduit de l'eau et quelques cent. cubes de mercure et, par un large tube à dégagement aboutissant au fond du verre, dans le mercure, on dirige un courant de F^4Si.

$$2F^4Si + 2H^2O = SiO^2 + 2[F^4Si, 2FH]$$

FLUOSILICATES.

On prépare les fluosilicates en dissolvant un métal, un oxyde ou un carbonate dans SiF^6H^2 concentré. Les fluosilicates alcalins, peu solubles, peuvent s'obtenir également par double décomposition, en particulier celui de potasse. Les fluosilicates solubles de zinc, d'alumine, de magnésie sont employés pour durcir les calcaires tendres ; les fluosilicates colorés de fer, de chrome et de cuivre permettent de colorer et de durcir en même temps. (*Kessler.*)

TÉTRACHLORURE DE CARBONE.

$$Cl^4C = 154$$

Propriétés physiques.— Liquide incolore, mobile, d'une odeur éthérée. — E = 75° ; D = 1,6.

Insoluble dans l'eau. Soluble dans l'alcool absolu et l'éther.

Préparation. — On dirige un courant de chlore sec, dans une cornue tubulée remplie au $\frac{1}{3}$ de sulfure de carbone (CS^2) additionné d'un peu d'iode ; la cornue communique avec un ballon à long col plongeant dans l'eau froide. Quand le chlore n'est plus absorbé, on distille au bain-marie ; le liquide distillé est lavé avec une solution alcaline, puis dissous dans une solution alcoolique de potasse (KHO) et reprécipité par l'eau, enfin séché et rectifié. On recueille ce qui passe à 75°,5.

SESQUICHLORURE DE CARBONE.

$$Cl^6C^2 = 237$$

Propriétés physiques. — Corps solide, odeur de camphre. F = 160°. Insoluble dans l'eau. Soluble dans l'alcool.

Préparation. — On le prépare en dirigeant un courant de chlore dans le chlorure d'éthène (liqueur des hollandais), à l'ébullition.

$$C^2H^4Cl^2 + 4\,Cl^2 = Cl^6C^2 + 4\,ClH$$

IV. — COMPOSÉS HALOGÉNÉS DES MÉTAUX.

SEIZIÈME LEÇON. — Bromures et iodures de sodium et de potassium. — Chlorures de baryum et de magnésium. — Blanchiment électrolytique. - Chlorure de bismuth. — Fluorure et chlorure d'aluminium ; applications.

BROMURE DE SODIUM.

$$BrNa + 4H^2O = 175$$

Saveur salée. — Bromure anhydre : $S^0 = 0,775$.

BROMURE DE POTASSIUM.

$$BrK = 119$$

Saveur salée. — $S^0 = 0,535$.

Préparation. — On sature du brome, par de la soude ou de la potasse caustique, tant que la décoloration se produit. On évapore à siccité et on calcine jusqu'à cessation de dégagement d'oxygène. On reprend par l'eau, on filtre et on évapore jusqu'à 1,38 à l'ébullition.

Usages. — Ces sels sont employés en médecine et en photographie.

IODURE DE SODIUM.

$$INa + 4H^2O = 222$$

$$S^{15} = 1,8 ; \ S^{100} = 3,1 ; \ S\,(alcool) = 0,08$$

IODURE DE POTASSIUM.

$$IK = 166$$

$$S^0 = 1,28;\ S\,(\text{alcool}) = 0,015;\ S\,(\text{glycérine}) = 0,4$$

Préparation.— 1. — A 10 gr. d'iode, on ajoute une solution de 5 gr. de soude ou de potasse caustique dans 30cc d'eau, jusqu'à décoloration. On concentre et on ajoute au mélange 1gr. de charbon de bois pulvérisé ; on évapore à siccité, puis on calcine et on reprend par l'alcool, qui dissout l'iodure seulement. A haute température, l'iodure de sodium se décompose partiellement en I et Na^2O.

2. — On prépare de l'iodure de fer, en chauffant légèrement, dans un ballon, un mélange de 100cc eau, 5gr. de fer et 10gr. d'iode ; lorsque la liqueur est devenue verte, on filtre. On ajoute ensuite, à la solution, du carbonate de soude ou de potasse, tant qu'il se forme un précipité de carbonate de fer. La liqueur filtrée est évaporée à siccité ; le sel est purifié par cristallisation.

Usages. — Les iodures alcalins sont employés en médecine et en photographie.

CHLORURE DE BARYUM.

$$Cl^2Ba + 2\,H^2O = 244$$

Propriétés physiques. — D = 3,045 ; S^0 = 0,31 (anhydre).

Préparation.— On traite, par l'acide chlorhydrique (ClH), une dissolution de 20gr. sulfure de baryum (BaS) dans 250cc d'eau, jusqu'à cessation de dégagement gazeux; puis, on chasse l'acide sulfhydrique (H^2S) par l'ébullition ; on ajoute encore 2gr. BaS, on filtre et on décompose BaS en excès par ClH ; on filtre de nouveau et on fait cristalliser. On reprend par l'eau et on concentre à 1,32 à l'ébullition.

CHLORURE DE MAGNÉSIUM.

$$Cl^2Mg + 6H^2O = 203$$

Propriétés physiques.— $D = 1,56$; $S^{15} = 1,6$; $S^{100} = 3,7$.

Préparations. — 1. — On dissout de la magnésie (MgO) ou du carbonate de magnésie (CO^3Mg) dans ClH, jusqu'à cessation d'effervescence. On filtre et on concentre à 1,32 à l'ébullition. — On obtient ainsi $Cl^2Mg + 6H^2O$; pour avoir le chlorure anhydre Cl^2Mg, on ajoute 100gr. de chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$) et on chauffe au rouge.

2. — On refroidit, par un mélange réfrigérant, une solution de 40gr. de sulfate de magnésie (SO^4Mg) et 20gr. de sel marin (ClNa) dans 90 gr. d'eau. Il se dépose SO^4Na^2 et Cl^2Mg reste en solution ; on décante et on concentre à 1,32, comme précédemment.

Applications. — Le chlorure de magnésium est employé pour charger la laine.

Blanchiment électrolytique. — M. Hermite a rendu pratique industriellement le blanchiment des fibres végétales, et surtout du papier, par l'électrolyse du chlorure de magnésium Les équations suivantes représentent le cycle des actions chimiques qui s'opèrent :

$$\begin{aligned} 2Cl^2Mg + 10H^2O &= 2MgO + 4ClO^2 + 10H^2 \\ &= Cl^2O^4Mg + Cl^2O^6Mg + 10H^2 \\ &= Cl^2O^3 + Cl^2O^5 + 2Mg + 2O + 10H^2 \\ &= 4Cl + 2MgO + 4O^2 + 10H^2 \\ &= 4ClH + 2MgO + 4O^2 + 8H^2 \\ &= 2Cl^2Mg + 10H^2O \end{aligned}$$

CHLORURE DE BISMUTH.

$$Cl^3Bi = 314,5$$

Propriétés. — Corps solide et transparent, structure cristalline, déliquescent. — Décomposé par l'eau, en donnant un oxychlorure BiOCl (blanc de perle). Soluble dans l'eau acidulée par ClH.

Préparation. — On dirige un courant de chlore lavé et desséché, dans une cornue tubulée de 200^{cc}, contenant 20$^{gr.}$ de bismuth légèrement chauffé ; le chlorure formé vient se condenser dans un ballon, à long col tubulé, refroidi, adapté à la cornue.

FLUORURE D'ALUMINIUM.

$$F^6Al^2 + 7H^2O = 295$$

Propriétés. — Insoluble dans l'eau et l'alcool. — Volatil.

Préparation. — On traite l'alumine $Al^2(OH)^6$ par l'acide fluorhydrique (FH) et on évapore la solution.

CHLORURE D'ALUMINIUM.

$$Cl^6Al^2 + 12H^2O = 484$$

Propriétés. — S^{15} (eau) = 4 ; S (alcool) = 0,5.

Préparation. — On dissout l'alumine $Al^2(OH)^6$ dans ClH; on peut encore le préparer en traitant une solution de sulfate d'aluminium par le chlorure de calcium (Cl^2Ca).

Sels basiques. — On prépare les sels basiques suivants: Al^2Cl^5OH, $Al^2Cl^4(OH)^2$, $Al^2Cl^3(OH)^3$, $Al^2Cl^2(OH)^4$, en ajoutant la quantité nécessaire de carbonate de soude CO^3Na^2 à une solution de sel normal ; aucun d'eux n'est précipité par la chaleur ou par la dilution ; les deux premiers peuvent être préparés en ajoutant $Al^2(OH)^6$ dans une solution chaude de sel normal.

Application. — La dissolution de Cl^6Al^2 est employée pour l'épaillage des laines et pour détruire le coton dans les chiffons de laine et coton.

DIX-SEPTIÈME LEÇON. — Chlorure d'argent. — Chlorures et bromures de cuivre. — Chlorures de mercure : calomel et sublimé corrosif. — Iodures de mercure. — Chlorure et bromure d'or.

CHLORURE D'ARGENT.

$$ClAg = 143.5$$

Propriétés physiques. — D = 5.55 fondu ; F = 451°. Insoluble dans l'eau et l'alcool. — Soluble dans l'ammoniaque, le cyanure de potassium, le chlorure de sodium, l'hyposulfite de soude et les solutions de sels mercuriques. — La solution ammoniacale cristallise dans l'obscurité.

Préparation. — On verse de l'acide chlorhydrique (ClH) ou une solution de sel marin (ClNa), dans une solution d'azotate d'argent (AzO^3Ag), jusqu'à ce que la liqueur cesse de précipiter. Le chlorure d'argent déposé est lavé, séché et conservé à l'abri de la lumière.

Usage. — Il est employé en photographie.

PROTOCHLORURE DE CUIVRE.

$$Cl^2Cu^2 = 198$$

Propriétés physiques. — D = 3,53.

Insoluble dans l'eau et l'alcool. Soluble dans AzH^3, ClH et ClNa.

Préparation. — On chauffe 50gr. de cuivre avec un mélange de 225cc ClH et 10cc d'acide azotique ($Az^2O^5, 4H^2O$) ; la réaction est terminée lorsque la décoloration se produit. On verse cette solution dans un litre d'eau ; Cl^2Cu^2 se précipite sous forme d'une poudre blanche cristalline. On le lave et on le conserve, sous une couche d'eau, à l'abri de l'air et de la lumière.

La solution chlorhydrique de Cl^2Cu^2, qu'on obtient encore en laissant en contact, jusqu'à décoloration, 50gr. d'oxyde de cuivre (CuO), 50 gr. cuivre et 500cc ClH, est employée pour le dosage de l'oxygène. Elle absorbe également l'oxyde de carbone (CO), l'éthine ou acétylène (C^2H^2) et le phosphure gazeux d'hydrogène (PH^3).

La solution ammoniacale de Cl^2Cu^2, maintenue dans un flacon bien bouché et additionnée de cuivre se décolore ; ce qui est nécessaire pour en faire usage. Elle précipite l'acétylène et l'allylène.

BICHLORURE DE CUIVRE.

$$Cl^2 Cu + 2\ H^2O = 170$$

Propriétés physiques.— Anhydre, D = 3, 05 ; cristallisé, D = 2,50 — S^{15} = 0,6. — Soluble dans l'alcool et l'éther.

Cristallisé, il est très déliquescent.

On connaît des chlorures basiques insolubles.

Préparation. — On traite 50gr. de cuivre par un mélange de 150cc d'acide chlorhydrique (ClH) et 25cc d'acide azotique ($Az^2O^5.4\,H^2O$). Quand la réaction est calmée, on ajoute encore $Az^2O^5.4\,H^2O$, jusqu'à ce que le métal soit entièrement dissous. On évapore à siccité, on reprend par l'eau, on filtre, on évapore à 1.45 bouillant, puis on abandonne à la cristallisation, à l'abri de l'air.

PROTOBROMURE DE CUIVRE.

$$Br^2\ Cu^2 = 286$$

Propriétés physiques. — Corps blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans ClH et BrH.

Préparation. — On réduit le bibromure (Br^2Cu), dissous dans l'acide bromhydrique (BrH), par le brome.

BIBROMURE DE CUIVRE.

$Br^2 Cu = 223$

Propriétés. — Très soluble dans l'eau ; la solution verte, évaporée dans le vide, donne des cristaux noirs que la chaleur décompose en Br^2Cu^2 et Br^2.

Altérable à la lumière.

Préparation. — On traite du cuivre par un excès de brome, en présence de l'eau.

PROTOCHLORURE DE MERCURE OU CALOMEL.

$Cl^2 Hg^2 = 471$

Propriétés. — D = 7.10. — Insoluble dans l'eau et l'alcool. — Décomposé par la lumière. — Les chlorures alcalins le transforment en bichlorure (Cl^2Hg).

Préparation. — On chauffe un matras à fond plat de 125^{cc} plongeant entièrement dans un bain de sable et recouvert d'un cornet de papier, après y avoir introduit 20 $^{gr.}$ de sulfate de sous-oxyde de mercure (SO^3,Hg^2O) et 5$^{gr.}$ de sel marin ($ClNa$). Le chlorure de mercure vient se sublimer dans la partie supérieure de la fiole ; on le lave à l'eau bouillante après pulvérisation, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par l'acide sulfhydrique (H^2S).

BICHLORURE DE MERCURE OU SUBLIMÉ CORROSIF.

$Cl^2Hg = 271$

Propriétés. — Prismes droits rhomboïdaux incolores. D = 5,32 ; F = 265° ; E = 295 ; S° = 0,057. Soluble dans 2 fois $^1/_2$ son poids d'alcool. Soluble dans l'éther. — Toxique ; contre-poison : albumine.

Préparation. — Dans le même appareil que pour le protochlorure, on chauffe un mélange de 20 gr. sulfate de protoxyde de mercure (SO^3,HgO), 20 gr. sel marin ($ClNa$) et 4gr. bioxyde de manganèse (MnO^2). — Il est important d'opérer sous une cheminée qui tire bien, ou de surmonter le matras d'un entonnoir renversé, dont la douille communique avec un tube d'aspiration.

Usages. — Les chlorures de mercure sont employés en médecine ; le sublimé l'est également en photographie.

PROTOIODURE DE MERCURE.

$$I^2Hg^2 = 654$$

Propriété. — $S^{15} = 0{,}0004$. — Insoluble dans l'alcool ; poudre verte.

Préparation. — On triture 10gr. d'iode et 1cc 5 de mercure avec de l'alcool ; on lave à l'alcool bouillant et on sèche.

BIIODURE DE MERCURE.

$$I^2Hg = 454$$

Propriétés. — Solide rouge vif, fond à 200°. Se sublime en donnant une modification allotropique jaune, moins stable. $S^{15} = 0{,}006$. — Soluble dans l'alcool, l'éther, l'iodure de potassium, le bichlorure et le cyanure de mercure. Rouge, $D = 6{,}257$; jaune, $D = 6{,}060$.

Préparation. — On mélange une solution de 20 gr. d'iodure de potassium avec une solution de 16 gr. de bichlorure de mercure. Le précipité recueilli est lavé, séché et conservé dans l'obscurité.

Usages. Les iodures de mercure sont employés en médecine.

CHLORURE D'OR.

$Cl^3Au = 303$

Propriétés. — Sel jaune brun, déliquescent. Soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les agents réducteurs et les matières organiques précipitent l'or de sa solution.

Préparation.— On dissout l'or dans une eau régale contenant 20cc d'acide chlorhydrique (ClH) et 3cc d'acide azotique ordinaire ($Az^2O^5,4H^2O$) et on évapore au bain-marie; on obtient, par refroidissement, le chlorure jaune Cl^3Au, 2ClH, $6H^2$ O contenant 0gr. 500 m/m d'or par gramme; si l'on chauffe un peu plus fortement, jusqu'au moment où il commence à se dégager du chlore, on obtient Cl^3Au brun contenant 0,651 m/m d'or par gramme. En chauffant vers 200°, Cl^3Au se décomposerait en Cl^2Au qui, en présence de l'eau bouillante, donne $3Cl^2Au = Au + 2Cl^3Au$; dans ce cas, on reprendrait le résidu insoluble par l'eau régale.

Si l'on avait un alliage d'or et de cuivre, on le traiterait préalablement par l'acide azotique ordinaire ($2\,AzO^3H + 3H^2O$) qui ne dissoudrait que le cuivre.

BROMURE D'OR.

$Br^3Au = 437$

Propriétés. — Gris noirâtre, soluble dans l'eau et cristallisable.

Préparation. — On dissout l'or dans de l'eau additionnée de brome. (1cc 882 de Br pour 5gr. or).

Usage. — Les sels d'or sont employés pour les virages photographiques.

DIX-HUITIÈME LEÇON. — Sesquichlorure de fer. — Application : ferrotypie. — Fluorure et chlorure de chrome ; applications en teinture. — Bichlorure et tétrachlorure d'étain (oxymuriate d'étain). — Chlorure double d'étain et d'ammonium. — Application des sels d'étain à la teinture des différentes fibres. — Chlorure de plomb. — Chlorure de platine.

SESQUICHLORURE OU PERCHLORURE DE FER.

$$Cl^6 Fe^2 + 6 H^2O = 433$$

Propriétés. — Déliquescent. — Existe anhydre ou avec 6 ou 12 H^2O. — $S^{15} = 1{,}6$. — Soluble dans l'alcool, l'éther et la glycérine.

Préparation. — On verse, peu à peu, sur 100$^{gr.}$ de fer, 250^{cc} d'acide chlorhydrique (ClH) ; quand la réaction est terminée, la liqueur, qui est une solution de protochlorure de fer (Cl^2Fe), doit encore contenir un peu de fer non dissous ; on la décante, on filtre et on y fait passer un courant de chlore lavé, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité par le ferricyanure de potassium ($C^{12}Az^{12}Fe^2K^6$). On chasse ensuite l'excès de chlore par un courant d'air prolongé. Cette solution doit marquer 1,26.

Application. — Le perchlorure de fer sert en médecine comme hémostatique.

Il n'est pas employé en teinture. On pourrait préparer des sels basiques en dissolvant du sesquioxyde de fer hydraté ($2Fe^2O^3, 3H^2O$) dans des solutions de sel normal, mais ils n'ont pas encore trouvé d'applications.

Ferrotypie. — *Préparation de la liqueur sensibilisatrice.* — On ajoute, à une solution de 25$^{gr.}$ d'acide tartrique ($C^4H^6O^6$) dans 100 d'eau (H^2O), en agitant constamment, d'abord 20$^{cc.}$

de perchlorure de fer Cl^6Fe^2 (d = 1,45), puis 45cc d'ammoniaque (AzH^3), enfin une solution de 20gr. de ferricyanure de potassium ($C^{12}Az^{12}Fe^2K^6$) dans 100cc d'eau. Cette liqueur doit être conservée dans des flacons bien bouchés, à l'abri de la lumière.

Sensibilisation, tirage et développement. — Au moyen d'une éponge, légèrement humectée de cette solution, on sensibilise une feuille tendue de papier bien encollé ; on sèche rapidement dans l'obscurité. Insolé sous un négatif, jusqu'à obtention de la teinte lilas pâle, ce papier sensible se développe et se fixe par une simple immersion dans l'eau.

FLUORURE DE CHROME.

$$F^6Cr^2 + 8H^2O = 362$$

Propriétés. — Cristaux verts contenant 42 °/₀ de sesquioxyde de chrome (Cr^2O^3). — Assez soluble.

Préparation. — On traite Cr^2O^3 par FH ; en employant une quantité de Cr^2O^3 plus grande que l'équivalent, on obtient des fluorures basiques stables en solutions seulement.

Teinture. — Les colorants d'alizarine, la cœruléine, la galléine, les extraits de bois, certaines couleurs d'aniline se fixent très bien avec ce mordant. Le bleu d'alizarine donne des nuances plus foncées qu'avec le bichromate seul.

Pour la teinture sur laine au campêche, il ne peut s'employer qu'associé au bichromate de potasse.

CHLORURE DE CHROME.

$$Cl^6Cr^2 + 12H^2O = 534$$

Propriétés. — Soluble dans l'eau, surtout en présence d'une petite quantité de Cl^2Cr ou de Cl^2Cu^2.

Préparation. — On l'obtient, en solution, en précipitant une solution d'alun de chrome [$(SO^4)^3Cr^2 + SO^4K^2 + 24H^2O$] par le chlorure de baryum (Cl^2Ba).

Teinture du coton en bleu d'alizarine. — Le coton, passé dans un bain contenant 30-40 % de sulforicinate d'ammoniaque, est tordu et séché à 50°-60°, puis mordancé dans un bain bouillant de chlorure de chrome ($d = 1,075$) pendant 2-3 heures, tordu, lavé à l'eau, enfin passé dans un bain de soude caustique (NaHO) à 1/2 %. — On termine par un lavage et on teint en bleu d'alizarine (B.A.S.F).

BICHLORURE D'ÉTAIN.

$$Cl^2Sn + 2H^2O = 225$$

Propriétés. — A l'état anhydre (beurre d'étain) est incolore, fusible à 250°, déliquescent. — Hydraté, $Cl^2Sn + 2H^2O$ (sel d'étain), il se présente sous la forme de cristaux incolores, d'une saveur métallique.

$$D = 2,70 ;\ F = 250° ;\ E = 620° ;\ S^{15} = 2,7.$$

L'eau bouillante le décompose.

Le sel d'étain, surtout en solution, absorbe l'oxygène de l'air ; c'est un réducteur énergique.

Préparation. — On dissout 50gr. d'étain dans 85cc d'acide chlorhydrique (ClH) ; l'action, commencée à froid, se continue en chauffant à 70° ; la solution de densité 2,08 à 2,20 obtenue, décantée, cristallise par refroidissement ; les cristaux doivent être conservés à l'abri de l'air et de la trop grande lumière.

Teinture. — *Impression du coton.* — Il sert en impression, mélangé aux mordants d'alumine et comme rongeant pour enlever les couleurs obtenues par le sesquioxyde de fer ou le sesquioxyde de manganèse. — Le sel d'étain entre dans la composition de plusieurs couleurs vapeur. Il sert encore pour produire certaines laques ou carmins et pour donner de l'éclat aux couleurs, particulièrement dans la teinture en rouge turc.

Laine. — On l'a employé comme mordant avec la cochenille; quelquefois, on l'a ajouté pour aviver seulement.

Soie. — Il s'emploie avec le cachou pour les noirs chargés.

TÉTRACHLORURE D'ÉTAIN.

1. — **Anhydre** ou LIQUEUR FUMANTE DE LIBAVIUS.

$$Cl^4Sn = 250$$

Propriétés. — Liquide incolore, fumant à l'air. $D = 2{,}267$, $E = 114^\circ$. — Très avide d'eau. — Un courant de bioxyde d'azote dans Cl^4Sn, à l'air, donne des cristaux jaunes déliquescents de Cl^4Sn, Az^2O^3.

Préparation. — On dirige un courant de chlore, lavé et desséché, dans une cornue tubulée de 200cc, contenant 20gr. d'étain légèrement chauffé; le chlorure se condense dans un ballon, à long col tubulé, refroidi, qu'on a adapté à la cornue.

2. — **Hydraté** ou OXYMURIATE D'ÉTAIN.

$$Cl^4Sn + 5H^2O = 350$$

Propriétés. — Le chlorure hydraté est cristallisé; il est soluble, en toute proportion, dans l'eau acidulée par ClH; les solutions dans l'eau pure se décomposent spontanément, après quelque temps et, immédiatement, à l'ébullition.

$$Cl^4Sn + 4H^2O = Sn(OH)^4 + 4ClH.$$

Préparation. — On dissout 84gr. ($Cl^2Sn + 2H^2O$) dans 67cc ClH (1.13), à une douce chaleur, et on y projette, peu à peu, 14gr. chlorate de potasse (ClO^3K). Avec une trop forte quantité de ce sel, la liqueur prend une teinte jaune.

Teinture. — 1° *Coton.* — Le tétrachlorure d'étain cristallisé est employé dans la teinture, en rouge, avec les bois et dans le mordançage des tissus mixtes, chaîne coton; pour cette dernière application, il ne doit pas contenir de bichlorure (Cl^2Sn).

2° *Soie*. — On se sert du tétrachlorure d'étain pour la charge de la soie blanche ou de nuance vive. On passe dans un bain froid et dilué de ce sel, puis, après lavage, dans une solution diluée de carbonate de soude (CO^3Na^2) et on termine par un lavage. Après avoir répété plusieurs fois ces opérations, on décreuse : la soie peut ainsi gagner 25 %.

CHLORURE DOUBLE D'ÉTAIN ET D'AMMONIUM OU PINK SALT.

$Cl^4Sn + 2ClAzH^4$

Propriétés. — Poudre cristalline. — Une solution diluée est dissociée par la chaleur, avec formation de SnO^4H^4.

Préparation. — On mélange des solutions concentrées de tétrachlorure d'étain et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Ce sel était autrefois employé en impression.

CHLORURE DE PLOMB.

$Cl^2Pb = 278$

Propriétés. — Cristallisable. — $S^{15} = 0{,}006$. — Moins soluble dans l'eau acidulée par ClH que dans l'eau pure, mais plus soluble dans ClH concentré.

Préparation. — On attaque, à chaud, 50gr de litharge (PbO) par 100gr d'acide chlorhydrique (ClH), jusqu'à décoloration ; la liqueur est alors additionnée d'eau et le précipité de Cl^2Pb lavé, jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres.

CHLORURE DE PLATINE.

$Cl^4Pt = 339$

Propriétés. — Sel déliquescent, rouge brun. — $D = 2.431$. Très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. — Réaction acide.

Préparation. — On dissout du platine dans une eau régale contenant 20^{cc} d'acide chlorhydrique (ClH) pour 3^{cc} d'acide azotique ($Az^2O^5,4H^2O$) ; après avoir évaporé l'excès d'acide, on abandonne, à la cristallisation, sous une cloche contenant de l'acide sulfurique ; on obtient des cristaux déliquescents $Cl^4Pt,2ClH+6H^2O$ que la chaleur décompose en Cl^4Pt,ClH,H^2O et, à 200°, en Cl^2Pt et Cl^2.

Usages. — Virages photographiques.

V. — COMPOSÉS OXYGÉNÉS ET SULFURÉS DES MÉTAUX.

(Ce groupe comprend les principales bases, quelques acides et les sels formés par l'union de ces acides et de ces bases).

DIX-NEUVIÈME LEÇON. — Soude et potasse caustique. — Chaux. — Magnésie. — Oxyde de zinc. — Vert de Rinmann. — Oxyde d'argent. — Oxydes de cuivre. — Bleu-vert de Brême. — Vert de Brunswick.

SOUDE CAUSTIQUE.

$$NaHO = 40$$

Propriétés. — Corps blanc, opaque. — $D = 2{,}13$; $S^{15} = 0{,}6$; $S^{100} = 2{,}5$. Soluble dans l'alcool et la glycérine. — Insoluble dans l'éther. — Déliquescent. — Très caustique.

POTASSE CAUSTIQUE.

$$KHO = 56$$

Propriétés. — Corps blanc, opaque, déliquescent, très caustique. — $D = 2{,}044$; $S^{15} = 2$.

Très soluble dans l'alcool et la glycérine.

Préparations. — 1° On porte à l'ébullition, dans une marmite de fonte, une solution de 100gr. de carbonate de potasse (CO^3K^2) ou de carbonate de soude (CO^3Na^2) dans 1 litre d'eau, en ayant soin de maintenir constant le niveau du liquide, par additions successives dans la solution bouillante, d'abord de petites quantités d'un lait de chaux formé avec 100gr. de chaux (CaO), puis d'eau. Lorsque la liqueur filtrée ne précipite plus par l'eau de chaux, ou ne fait plus effervescence avec l'acide chlorhydrique (ClH), la réaction est terminée. La liqueur refroidie est décantée et évaporée rapidement, jusqu'à consistance huileuse, dans une bassine de cuivre ou mieux d'argent, puis coulée sur une plaque de cuivre. On purifie en traitant par l'alcool, qui ne dissout que l'alcali caustique. Après quelques jours, on décante la couche supérieure et on l'évapore à sec.

2° On l'obtient pure, en chauffant au rouge, dans un creuset de cuivre, un mélange de 30gr. de salpêtre (AzO^3K) et 100gr. de tournure de cuivre. On reprend la masse par l'eau dans un flacon bien bouché, on décante, on filtre et on évapore.

La *lessive des savonniers* est une solution de NaHO de densité 1,332 et contenant 30 % d'hydrate alcalin.

Usages. — Les alcalis caustiques sont employés, pour la fabrication du savon et de l'acide oxalique avec la sciure de bois, pour le nettoyage des peintures sous le nom de potassium [illegible], pour la purification de l'eau et dans le blanchiment.

Purification de l'eau. — On débarrasse les eaux industrielles d'une grande partie des sels de chaux qu'elles contiennent, par un traitement à la soude caustique (NaHO) seule ou avec addition de chaux (CaO), dans un appareil spécial disposé pour faciliter la précipitation des sels insolubles. (*Gaillet et Huet*, etc.) :

$$(CO^2)^2H^2Ca + CaO^2H^2 = 2CO^3Ca + 2H^2O$$
$$(CO^3)^2H^2Ca + 2NaHO = CO^3Ca + CO^3Na^2 + 2H^2O$$
$$SO^4Ca + CO^3Na^2 = CO^3Ca + SO^4Na^2$$

A défaut d'appareil, on peut introduire la soude caustique directement dans l'eau, au moment d'en faire usage, mais il est plus difficile d'arriver à un dosage exact, qui est très important à obtenir, et, d'autre part, on n'élimine pas les matières en suspension.

Les désincrustants, que l'on vend pour chaudières à vapeur, sont généralement des solutions de soude caustique, additionnées de substances inertes et parfois nuisibles.

CHAUX.

$$CaO = 56$$

Propriétés. — Corps solide blanc amorphe, caustique. D = 3,15. — Infusible. — S'hydrate avec dégagement de chaleur. — $S^{15}(CaH^2O^2) = 0,0018$.

Préparation. — On calcine, au rouge vif, du marbre blanc concassé, dans un creuset de terre, qu'on a percé d'un trou, en haut et en bas, de manière à produire un courant d'air intérieur. $CO^3Ca = CO^2 + CaO$.

Usages. — Préparation de la potasse, de la soude et de l'ammoniaque; gonflement des peaux; fabrication du sucre; fabrication des mortiers; blanchiment des tissus de coton; préparation des cuves d'indigo; fabrication du verre et des bougies.

MAGNÉSIE.

$$MgO = 40$$

Propriétés. — Corps blanc, infusible. D = 2,3; S = 0,0001 à 0,0002.

Préparation. — 1° *Anhydre.* — On calcine, au rouge sombre, dans un creuset de terre, de l'hydrocarbonate de magnésie, jusqu'à ce que la masse ne fasse plus effervescence avec l'acide chlorhydrique (ClH).

2° *Hydraté* (MgH^2O^2). — On verse de la potasse, ou de la soude, dans la solution d'un sel de magnésie.

OXYDE DE ZINC.

$ZnO = 81$

Propriétés. — D = 5,65. Corps blanc, infusible et insoluble.

Préparation. — 1° *Anhydre.* — On calcine, au rouge sombre, dans un creuset, de l'hydrocarbonate de zinc obtenu en versant une solution de 100gr. de sulfate de zinc ($SO^4Zn + 7H^2O$) dans une solution bouillante de 110gr. de carbonate de soude ($CO^3Na^2 + 10H^2O$).

2° *Hydraté* (ZnH^2O^2). — *a*) On précipite un sel de zinc par un alcali, non employé en excès.

b) *Cristallisé.*— On abandonne, dans l'ammoniaque, une lame de zinc réunie à une lame de fer. Il se dégage de l'hydrogène.

VERT DE RINMANN.

Mélange de zincate de protoxyde de cobalt ZnO, CoO et d'oxyde de zinc (ZnO).

Préparation. (Wagner). — On fait dissoudre 1 partie d'oxyde de cobalt (CoO) pur, dans 3 parties d'acide chlorhydrique (ClH); on évapore la solution à siccité, on redissout le résidu dans 6 parties d'eau et l'on fait passer, à travers la liqueur, un courant d'acide sulfhydrique (H^2S) gazeux, tant qu'il se forme un précipité. La liqueur, qu'on décante sur les sulfures des métaux étrangers, est de nouveau évaporée à siccité, et le résidu dissous dans la quantité d'eau nécessaire pour que la liqueur forme 10 parties. Si l'on précipite cette solution par le carbonate de soude (CO^3Na^2), et qu'on mélange, après les lavages, le précipité avec du blanc de zinc (ZnO), on obtient une bouillie violet rougeâtre,

qui, séchée et soumise à la calcination, constitue une masse verte, de couleur d'autant plus intense que la quantité de solution cobaltique a été plus considérable.

OXYDE D'ARGENT.

$$Ag^2O = 232$$

Propriétés. — D = 7.52 ; S^{15} = 0,0003. — Insoluble dans l'alcool. — L'ammoniaque le transforme en argent fulminant, très dangereux, dont on doit éviter la production.

Préparation. — On l'obtient en précipitant l'azotate d'argent (AzO^3Ag) par la potasse ou la soude caustique (KHO ou NaHO).

SOUS-OXYDE DE CUIVRE.

$$Cu^2O = 143$$

Propriétés. — Octaèdres rouges. — D = 5,88. — Insoluble dans l'eau et l'alcool. Soluble dans l'ammoniaque.

Préparation. — On fait bouillir jusqu'à décoloration, en maintenant le volume constant, une solution de $50^{gr.}$ d'acétate de cuivre avec $30^{gr.}$ de glucose ou de sucre interverti. — (Le sucre interverti se prépare en portant à l'ébullition, quelques minutes, une solution de sucre de canne, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique et neutralisant ensuite l'acide par la craie en poudre). On décante, on lave le précipité et on le sèche à l'air.

Usage. — Il sert à colorer le verre en rouge sang.

PROTOXYDE DE CUIVRE.

Anhydre CuO = 79 ; hydraté CuH^2O^2 = 97

Propriétés. — *Anhydre.* — D = 6.40. — Poudre noire. *Hydraté.* — Corps bleu qui se déshydrate dans l'eau bouillante. Sa solution dans l'ammoniaque forme l'eau céleste et possède la propriété de dissoudre la cellulose.

Préparation. — 1° *Anhydre.* — On chauffe au rouge, dans un creuset, de l'azotate de cuivre (Az^2O^5,CuO).

2° *Hydraté.* —On précipite un sel de cuivre par une solution alcaline.

BLEU VERT DE BRÊME.

On prépare un hydrate d'un bleu vert, employé en peinture sous ce nom, en traitant de l'oxychlorure de cuivre par la potasse.

D'après Habich, on obtient plus aisément la même couleur, en précipitant incomplètement de l'azotate de cuivre ($Az^2O^6Cu + 6H^2O$) par le carbonate de soude, et traitant le sel basique ($Az^2O^6Cu + CuO^2H^2$) qui se précipite, par une solution d'oxyde de zinc (ZnO) dans la potasse (KHO).

VERT DE BRUNSWICK ou *Atakamite artificielle.*

$$Cl^2Cu,3Cu(OH)^2$$

On humecte des copeaux de cuivre d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$) ou de sel marin (ClNa); après quelque temps d'exposition à l'air, il s'est formé un oxychlorure, d'une belle couleur vert clair.

VINGTIÈME LEÇON.— Oxydes de mercure.— Alumine. — Bleu de Thénard. — Laques. — Préparation du carmin. — Aluminates de soude et de potasse. — Applications en teinture et autres.

SOUS-OXYDE DE MERCURE.

$$Hg^2O = 416$$

Propriétés. — Corps solide noir, décomposable par la lumière ou par une température de 100°. — Insoluble dans l'eau et l'alcool.

Préparation. — On l'obtient en précipitant, par la potasse, une solution de mercure dans l'acide azotique ($Az^2O^5,4H^2O$) froid et étendu.

PROTOXYDE DE MERCURE.

$$HgO = 216$$

Propriétés. — Il existe sous deux formes : préparé à chaud, sous celle d'une poudre rouge cristalline ; préparé par précipitation, sous celle d'une poudre jaune amorphe. Sous cette dernière modification, il est beaucoup plus actif ; on l'emploie pour la préparation de l'acide hypochloreux.

$$S^{15} = 0,00005 ; \ D = 11,14$$

Préparations. — 1. — *Rouge.* — On chauffe, au bain de sable, d'abord lentement, puis plus fortement, sans dépasser 400° et jusqu'à cessation de vapeurs nitreuses, de l'azotate de mercure (Az^2O^5,HgO) ou un mélange de 4^{cc} de mercure et de 40^{cc} d'acide azotique (AzO^3H).

2. — *Jaune.* — On précipite une solution de bichlorure de mercure par la potasse ou la soude caustique.

ALUMINE ANHYDRE.

$$Al^2O^3 = 102$$

Propriétés. — Poudre blanche, indécomposable par la chaleur ; fusible au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. — Insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis. — D = 3,85.

Préparation. — On dessèche l'alun ammoniacal dans un creuset ; puis, on pulvérise la masse boursouflée, spongieuse et on la calcine à température élevée.

BLEU DE THÉNARD.

Al^2O^3, imbibée d'une solution étendue d'azotate de cobalt et portée au rouge, prend une belle coloration bleue.

ALUMINE HYDRATÉE.

1. — Al^2O^3, 3 H^2O

Préparations. — *a.* — *Insoluble dans l'eau*, soluble dans les acides et les alcalis caustiques. On verse de l'ammoniaque AzH^3) dans une solution de sulfate d'alumine [$(SO^4)^3Al^2$)], jusqu'à ce que la liqueur ne précipite plus. — On décante, on lave à plusieurs reprises le précipité à l'eau bouillante et on sèche sur un filtre.

b. — *Soluble dans l'eau.* — On l'obtient par la dialyse du chlorure d'aluminium (Cl^6Al^2) contenant, en solution, un excès d'alumine.

2. — Al^2O^3, $2H^2O$.

Préparation. — Insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis. — On le prépare en maintenant 24 heures à l'ébullition dans l'eau, Al^2O^3, 3 H^2O sous sa forme insoluble dans l'eau.

Laques. — En versant de l'ammoniaque (AzH^3), dans une solution de sulfate d'alumine [$(SO^4)^3Al^2$] additionnée d'une décoction de campêche, de bois de Brésil ou de cochenille, il se précipite une laque colorée. Ces laques sont utilisées dans la peinture et l'impression des papiers de tenture.

Carmin. — On épuise 10$^{gr.}$ de cochenille par l'eau bouillante, puis on ajoute 0^{g}05 d'un sel acide, généralement d'alun, et on maintient l'ébullition 5 minutes. Le liquide clair soutiré laissera, après quelques jours, un dépôt d'environ 1$^{gr.}$ de carmin qui constitue la matière colorante de la cochenille. La laque carminée s'obtiendra en additionnant la liqueur, qui a laissé déposer le carmin, d'une petite quantité d'alcali, puis d'une solution d'alun.

ALUMINATE DE SOUDE.

$Al^2O^3, 3Na^2O = 288$

Propriétés. — Poudre agglomérée, sèche au toucher, fixe et infusible à toute température. — Très soluble dans l'eau. Les solutions dont la densité ne dépasse pas 1,07 à 1,09 restent longtemps limpides ; celles de 1,32 à 1.38 donnent un dépôt de $Al^2O^3, 3H^2O$.

Préparations. — 1. — On dissout 70gr. de sulfate d'alumine $[(SO^4)^3Al^2]$ dans 200cc d'une solution de soude caustique (NaHO) de densité 1,27, et on refroidit, pour amener la séparation du sulfate de soude (SO^4Na^2). Cette solution aura une densité de 1,15 à 1,18 ; un excès d'alcali la rend plus stable.

2. — On ajoute une solution de NaHO à une solution de $(SO^4)^3Al^2$, jusqu'à ce que le précipité, formé d'abord, soit complètement redissous. On sépare SO^4Na^2 par refroidissement et on évapore, à siccité, pour obtenir le sel anhydre.

ALUMINATE DE POTASSE.

$Al^2O^3, K^2O + 3H^2O = 250$

Propriétés. — Corps solide blanc, cristallin. — Très soluble dans l'eau. Décomposé par un excès d'eau. Il se prépare comme le précédent.

Applications. — Les aluminates alcalins sont quelquefois employés dans l'impression ; on épaissit avec la dextrine ; malheureusement ils ne peuvent être associés avec les colorants acides. On fixe par un passage dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque $ClAzH^4$ (1,05) à 60°, ou dans une atmosphère de gaz carbonique. — On s'en sert également dans la préparation des laques, le collage de la pâte à papier, le durcissement des pierres, la saponification des graisses.

VINGT-ET-UNIÈME LEÇON. — Oxyde de Bismuth. — Acide bismuthique. — Oxydes de manganèse. — Manganates de potasse, caméléon minéral. — Manganate de baryte ou Vert de Cassel. — Sesquioxyde de fer. — Mordant alcalin de fer.

SESQUIOXYDE DE BISMUTH.

$$Bi^2O^3 = 464$$

Propriétés. — Attaque les creusets. — Fond au rouge. — Insoluble dans l'eau et l'alcool.

Préparation. — On précipite de l'azotate de bismuth $(Az^2O^5)^3Bi^2$, par un excès de potasse caustique (KHO); le précipité Bi^2O^3,H^2O, bouilli dans cette solution, perd H^2O.

ACIDE BISMUTHIQUE.

$$Bi^2O^5,H^2O = 514$$

Propriétés. — Corps pulvérulent, rouge clair; à 130° devient anhydre et brun. — D = 8,15.

Préparation. — On le prépare, en dirigeant un courant de chlore dans le précédent (Bi^2O^3,H^2O), en solution dans la potasse (KHO). On le débarrasse de Bi^2O^3 par contact avec de l'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$) étendu.

SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE.

$$Mn^2O^3 = 158$$

Propriétés. — Insoluble dans l'eau et l'alcool; soluble dans l'acide sulfurique concentré (SO^4H^2).

Préparation. — On fait passer un courant de chlore (non un excès) dans de l'eau tenant, en suspension, du carbonate de manganèse (CO^3Mn). On enlève le carbonate non altéré par SO^4H^2 dilué.

OXYDE SALIN DE MANGANÈSE.

$Mn^3O^4 = 329$

Préparation. — On l'obtient en chauffant, au rouge, le précédent : $3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2$.

MANGANATE DE POTASSE.

$MnO^3, K^2O = 197$ (*Caméléon minéral*).

Propriétés. — Soluble dans l'eau ; la solution a une couleur vert foncé. La dilution ou les acides le dédoublent en sel de MnO et en MnO^4K ; les alcalis concentrés le ramènent à l'état de MnO^4K^2 ; il est décomposé par l'alcool.

Préparation. — On chauffe, dans un creuset, un mélange de 20gr. de bioxyde de manganèse (MnO^2), 50gr. d'azotate de potasse (AzO^3K) et 50cc d'eau ; on évapore, à siccité, en agitant avec une cuiller de fer et on maintient le produit en fusion pendant quelques instants ; la réaction est terminée lorsqu'une portion de la masse se dissout dans l'eau en vert foncé. On ajoute de l'eau et on filtre la solution sur l'amiante ; puis on abandonne à l'évaporation, dans le vide, en présence de l'acide sulfurique.

Manganates. — Le manganate de soude ($MnO^4Na^2 + 10H^2O$) se forme dans les mêmes circonstances que le précédent. Les manganates sont détruits par les agents minéraux réducteurs et par les matières organiques.

MANGANATE DE BARYTE OU VERT DE CASSEL.

MnO^4Ba

Préparation. — On calcine un mélange de 20gr. de bioxyde de manganèse (MnO^2), 100gr. d'azotate de baryte (Az^2O^6Ba) et 10gr. de sulfate de baryte (SO^4Ba). La masse est lavée à l'eau.

Usage. — Le vert de Cassel est employé en peinture et dans l'impression.

ACIDE PERMANGANIQUE.

$$Mn^2O^7 = 222$$

Propriétés.— Liquide brun foncé.

Préparation. — On verse du permanganate de potasse pulvérisé dans de l'acide sulfurique refroidi à —20°.

PERMANGANATE DE POTASSE.

$$Mn^2O^7, K^2O = 316 \text{ ou } MnO^4K = 158$$

Propriétés. — Prismes à base rectangle, à reflets métalliques. D = 2.71 ; S = 0, 063 ; décomposé par l'alcool.

Préparations.— 1° On mélange intimement 40gr. de bioxyde de manganèse (MnO^2) avec 35gr. de chlorate de potasse (ClO^3K); on arrose le mélange d'une solution de 50 gr. de potasse (KHO) dissous dans une petite quantité d'eau ; on fait sécher et on chauffe, au rouge sombre, dans un creuset. La masse refroidie est traitée par 500 cc d'eau. On fait passer, dans la solution, un courant d'anhydride carbonique, jusqu'à ce qu'une goutte ne forme plus une tache verte ; on filtre sur l'amiante ou le coton-poudre et on concentre, à une douce chaleur, à 1,21 bouillant. Des cristaux de $Mn^2O^8K^2$ se déposent par refroidissement.

2° On fait passer un courant de chlore dans la solution de MnO^4K^2 préparée comme il est indiqué plus haut :

$$MnO^4K^2 + Cl^2 = MnO^4K + ClK$$

SESQUIOXYDE DE FER ANHYDRE.

$$Fe^2O^3 = 160$$

Propriétés. — D= 5,12. — Insoluble dans l'eau.

Préparations. — 1. — *Amorphe.* On calcine du sulfate de fer (SO^4Fe).

2 — *Cristallisé.* On chauffe, dans un creuset, 50gr. de sulfate de fer (SO^4Fe) avec 100 gr. de sel marin (ClNa). La température est, à la fin, portée au rouge vif. Le résidu refroidi est lavé à l'eau.

Usage. — Il sert à polir les métaux, les glaces et les pierres dures.

SESQUIOXYDE DE FER HYDRATÉ.

$$2\,Fe^2O^3,\,3H^2O = 374$$

Préparation. — *a) Insoluble dans l'eau.* — Sous cette forme, le sesquioxyde hydraté est un précipité jaune floconneux, qu'on obtient en versant de l'ammoniaque (AzH^3), en léger excès, dans une solution de perchlorure de fer (Cl^6Fe^2). Ce précipité est lavé et séché. — Calciné, il devient insoluble dans les acides.

b) Soluble dans l'eau. — Cette modification s'obtient par la dialyse d'une solution de Cl^6Fe^2, tenant en solution $2Fe^2O^3$, $3H^2O$ récemment précipité ; la moindre quantité d'un acide, alcali ou sel en produit immédiatement la coagulation.

Usages. — Le sesquioxyde de fer hydraté naturel, mélangé à de l'argile, est employé pour les peintures grossières, sous le nom d'ocre rouge.

MORDANT ALCALIN DE FER.

Préparation. — Le sesquioxyde de fer est insoluble dans les alcalis caustiques, mais l'addition de certaines substances organiques (acide tartrique, glucose, glycérine, etc.), à une solution de sel ferrique, empêche la précipitation. On obtient

une solution alcaline rouge foncé de Fe^2O^3, en ajoutant 1 litre de glycérine et 10 litres d'une solution de soude caustique (NaHO) (d=1.35) à 2 litres 1/2 d'une lessive de sulfate de sesquioxyde de fer $[(SO^4)^3Fe^2]$, obtenue avec 1250 gr. de sulfate de protoxyde (SO^4Fe). On peut aussi ajouter une solution de carbonate de soude, en excès, à une solution de $(SO^4)^3Fe^2$.

La liqueur suivante : 1 kilog SO^4Fe, 2 litres glycérine, 60 litres d'une lessive de NaHO (1,35) ne précipite pas et peut mordancer le coton.

VINGT-DEUXIÈME LEÇON. — Sesquioxyde de chrome. — Vert Guignet. — Anhydride chromique. — Chlorure de chromyle — Mordant alcalin de chrome.

SESQUIOXYDE DE CHROME ANHYDRE.

$Cr^2O^3 = 152$

Propriétés. — Corps insoluble vert, amorphe ou cristallisé. D = 5,21. — Réduit par le carbone, à température élevée.

Préparations. — 1. *Amorphe.* — On calcine, dans un creuset, 50gr. de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$) et 30gr. de soufre : $Cr^2O^7K^2 + S = Cr^2O^3 + SO^4K^2$.

On sépare Cr^2O^3 de SO^4K^2 par des lavages.

2. — *Cristallisé.* — On chauffe, au rouge blanc, dans un creuset, un mélange de 20gr. $Cr^2O^7K^2$ et 20gr. sel marin (ClNa), de façon à volatiliser une grande partie de ClNa. Après refroidissement, on traite par l'eau qui dissout CrO^4K^2 et ClNa, on lave à l'eau et on sèche

Usage. — L'oxyde de chrome est employé dans la peinture sur verre et sur porcelaine.

VERT GUIGNET OU VERT ÉMERAUDE.

$Cr^2O^3,2H^2O$

Propriétés.—Insoluble dans l'eau et les alcalis ; attaqué par les acides.

Préparation. On chauffe à 500°, un mélange de 50gr. bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$) et 150gr acide borique (BO^3H^3 ou $B^2O^3.3H^2O$), mis en bouillie épaisse avec de l'eau.

$$Cr^2O^7K^2 + 14BO^3H^3 = (B^2O^3)^6,Cr^2O^3 + B^2O^3,K^2O + 21H^2O + 3O$$

En reprenant, par l'eau, la masse calcinée, on a :

$$(B^2O^3)^6, Cr^2O^3 + 20H^2O = Cr^2O^3, 2H^2O + 12BO^3H^3 ;$$

BO^3H^3 et B^2O^3,K^2O se dissolvent et peuvent servir à une nouvelle préparation ; $Cr^2O^3,2H^2O$ insoluble est lavé et séché à l'air.

Application. — Le vert Guignet, nullement vénéneux, est employé pour toiles peintes, papiers de tenture et peinture en bâtiments. Mélangé avec du jaune de chrome et de l'acide picrique, il donne des verts nature qui remplacent, avec avantage, les verts de Scheele et de Schweinfurt.

SESQUIOXYDE DE CHROME HYDRATÉ ORDINAIRE.

$Cr^2O^6H^6 + 4H^2O = 279$

Propriétés. — Insoluble dans l'eau et l'alcool ; soluble dans les acides et les alcalis, à moins qu'il n'ait été calciné. — Il perd $4H^2O$ à 100°.

Préparation. — En précipitant un sel vert de chrome par un alcali, on obtient un oxyde bleu verdâtre soluble dans un excès de réactif. — Les sels violets donnent, avec l'ammoniaque, un oxyde bleu violet isomère, également soluble dans un excès de réactif.

ANHYDRIDE CHROMIQUE.

$CrO^3 = 100$

Propriétés — Prismes rouge vif déliquescents ; saveur brûlante et amère. Très soluble dans l'eau et l'alcool. $S^{15} = 1,6$ $F = 300°$. — Oxydant énergique, peut enflammer l'alcool absolu.

Préparation. — On fait dissoudre à 40°, 25gr. de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$) dans 85cc d'eau et on ajoute 125cc d'acide sulfurique (SO^4H^2) concentré et pur :

$$Cr^2O^7K^2 + SO^4H^2 = SO^4K^2 + 2\,CrO^3 + H^2O.$$

On sépare, par décantation, CrO^3 déposé et on le fait égoutter sur une brique poreuse. On peut le débarrasser de SO^4H^2, en excès, en traitant par le chromate de baryte (CrO^4Ba), en suspension dans l'eau, après l'avoir redissous. On décante et on évapore dans le vide.

CHLORURE DE CHROMYLE.

$CrO^2Cl^2 = 155$

Propriétés. — Liquide rouge foncé. $D = 1,71$; $E = 121°$; Oxydant et chlorurant énergique. Décomposé par l'eau :

$$2CrO^2Cl^2 + 2H^2O = 2CrO^3 + 4ClH.$$

Préparation. — Dans une cornue de verre, munie d'un ballon à long col tubulé, on distille 17cc d'acide sulfurique (SO^4H^2) avec un mélange de 10gr. de sel marin (Cl Na) et 17gr. de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$), préalablement fondus ensemble. On opère à une chaleur modérée.

MORDANT ALCALIN DE CHROME.

L'hydrate de chrome $Cr^2(OH)^6$ obtenu, par exemple, en précipitant l'alun de chrome, par le carbonate de soude (CO^3Na^2), se dissout dans la soude caustique (NaHO). Cette solution est facilement décomposable, d'autant plus qu'elle est moins alcaline ; on peut l'employer pour mordancer le coton.

VINGT-TROISIÈME LEÇON. — Chromate et bichromate de potasse. — Bichromate de chlorure de potassium. — Chromates de soude. — Bichromate d'ammoniaque. — Application des chromates solubles particulièrement à la teinture.

Chromates insolubles.— Chromate de baryte (jaune d'outremer). — Chromate de zinc.— Chromate de cuivre. — Chromate neutre de mercure. — Chromate de sous-oxyde de mercure. — Chromate de fer. — Chromate basique d'étain ou laque minérale lilas. — Chromate de plomb. — Plomb rouge de Sibérie. — Jaunes de chrome et de Cologne. — Orange de chrome. — Jaune de Steinbull.

CHROMATE DE POTASSE.

$$CrO^3,K^2O = 194$$

Propriétés. — Prismes droits, jaune citron. Vénéneux. $D = 2,72$; $S^0 = 0.59$. — Insoluble dans l'alcool.

Préparation. — On sature, par le carbonate de potasse (CO^3K^2), une solution bouillante de 30gr. de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$) dans 100cc d'eau.

BICHROMATE DE POTASSE.

$$2\ CrO^3,K^2O \text{ ou } Cr^2O^7K^2 = 294$$

Propriétés. — Cristaux anhydres, rouge jaunâtre. — $D = 2,70$; $S^0 = 0,046$; $S^{20} = 0,124$. — Décomposé par l'alcool. — Décomposé par la chaleur, avec dégagement d'oxygène. — Vénéneux.

Préparation. — On chauffe au rouge, pendant 2 heures, dans un creuset, un mélange de 50gr. de fer chromé ou mieux de sesquioxyde de chrome précipité et 30gr. d'azotate de potasse ; la masse est ensuite traitée par l'eau acidulée, avec un léger

excès d'acide acétique qui fait passer le chromate formé à l'état de bichromate; on filtre et on concentre à 1,36 bouillant. Le sel cristallise par refroidissement.

BICHROMATE DE CHLORURE DE POTASSIUM.

$2CrO^3, ClK$

Préparation.— On traite une solution concentrée et chaude de $Cr^2O^7K^2$ par l'acide chlorhydrique (ClH) ; on continue à chauffer jusqu'au moment où le chlore se dégage. Il se dépose, par refroidissement, des prismes droits rectangulaires rouge orangé.

Ce sel chauffé à 100° dégage son chlore.

CHROMATES DE SOUDE.

$$CrO^4Na^2 + 10\ H^2O = 312$$
$$Cr^2O^7Na^2 + 2\ H^2O = 299$$

Les chromates de soude sont déliquescents ; ils se préparent comme ceux de potasse.

BICHROMATE D'AMMONIAQUE.

$$Cr^2O^7(Az\ H^4)^2 = 253$$

Propriétés. — Oxydant énergique, il ressemble au bichromate de potasse par l'aspect et la solubilité. — Inflammable.

$$S^{15} = 0{,}09 \qquad S^{100} = 4{,}22$$

Préparation. — On divise une solution d'anhydride chromique (CrO^3) en deux parties égales ; on sature l'une d'elles par l'ammoniaque et on ajoute la seconde moitié.

Les chromates de magnésie et de manganèse sont solubles et cristallisables. On les prépare, également, par saturation de CrO^3.

Applications des chromates solubles. — Les bichromates alcalins servent à la préparation du chromate de plomb et du vert Guignet ; ils sont employés dans diverses opérations de

teinture ; comme rongeant sur le rouge turc, pour l'oxydation du cachou et du bleu de Prusse, dans l'impression à l'enlevage pour produire du blanc sur fond bleu d'indigo, dans la fabrication de plusieurs couleurs artificielles, le blanchiment de l'huile de palme et graisses analogues, la préparation de certaines matières fulminantes pour les allumettes et les amorces, comme dépolarisant dans plusieurs piles.

Coton.— Les chromates servent, en teinture et en impression, pour la production des jaunes et oranges de chrome. Le coton est passé dans une solution d'un sel soluble de plomb, puis dans un bain de chaux (CaO), d'ammoniaque (AzH^3) ou de sulfate de soude (SO^4Na^2), enfin dans une solution chaude et diluée de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$) ; en passant ensuite dans un lait de chaux bouillant, on obtient une couleur orange. — Dans les bruns au cachou, la fibre, imprégnée d'une décoction de cachou, est passée rapidement dans le bichromate de soude ($Cr^2O^7Na^2$) bouillant qui oxyde et fixe la catéchine.

Le bichromate est aussi employé, comme oxydant, dans la teinture en noir d'aniline et, en impression, pour développer les bleus vapeur. Quelquefois, cette action oxydante sert à enlever la couleur.

Laine. — Le bichromate est un excellent mordant pour la laine, qui doit être bouillie 2 heures dans un bain à 3 °/₀ de la matière; quelquefois, on ajoute un peu d'acide sulfurique ou de crême de tartre. La laine mordancée doit être conservée à l'abri de la lumière. On fait usage du bichromate pour les couleurs à l'alizarine et au campêche. La matière colorable du campêche, l'*hématoxyline* $C^6H^{14}O^6$ se convertit, sous l'action de l'oxygène, surtout en présence des alcalis, en une matière colorante rouge l'*hématéine* $C^6H^{10}O^8$, qui sous l'influence d'une oxydation plus complète, produite par $Cr^2O^7K^2$, donne un composé noir formant une laque avec Cr^2O^3. Un excès de $Cr^2O^7K^2$ serait nuisible, la couleur deviendrait terne et grise.

Soie. — On l'emploie pour les bruns au cachou.

CHROMATE DE BARYTE ou JAUNE D'OUTREMER.

$CrO^4Ba = 253$

Propriétés. — Insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans les acides.

Préparation. — On verse une solution de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$) dans une solution d'azotate de baryte (Az^2O^5,BaO).

Usage. — Le précipité jaune ainsi obtenu est employé en peinture et quelquefois dans l'impression.

CHROMATE DE ZINC.

$CrO^4Zn = 181$

Préparation. — On précipite le sulfate de zinc (SO^4Zn) par le bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$).

Usage. — On emploie ce chromate, à cause de sa propriété d'être soluble dans l'ammoniaque, pour l'impression sur toile. — On fait usage aussi d'un chromate basique $CrO^4Zn + ZnO^2H^2$.

CHROMATE DE CUIVRE.

$CrO^3,3CuO + 2H^2O = 373$

Préparation. — En portant à l'ébullition une solution contenant du sulfate de cuivre (SO^4Cu) et du bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$), un précipité brun de chromate basique de cuivre se sépare. — On a employé cette solution pour le mordançage de la laine.

CHROMATE NEUTRE DE MERCURE.

$CrO^3,HgO = 316$

Propriétés.— Prismes grenat.— Employé par les peintres en miniature.

Préparation. — On l'obtient, en saturant l'anhydride chromique par de l'oxyde de mercure jaune.

CHROMATE DE SOUS-OXYDE DE MERCURE.

$$3CrO^3,4Hg^2O = 1548$$

Propriétés. — Corps insoluble dans l'eau froide et décomposé par l'eau bouillante.

Préparation. — On mélange des solutions de chromate neutre de potasse (CrO^4K^2) et d'azotate de sous-oxyde de mercure (Az^2O^5,Hg^2O). On obtient un précipité rouge sombre ($3CrO^3,4Hg^2O$) qui, chauffé avec un peu d'acide azotique ($Az^2O^5,4H^2O$), se transforme en poudre cristalline d'un beau rouge CrO^3,Hg^2O. — Ce sel calciné donne un oxyde de chrome d'une belle nuance, employé par les fabricants de porcelaine.

CHROMATE DE FER.

$$(CrO^4)^3Fe^2 = 448$$

On prépare, sous le nom de **jaune de Sidérine** (Kletzinsky), un chromate de fer basique très stable, en faisant bouillir un mélange de solutions de 100gr. de chromate de potasse (CrO^4K^2) et de 30gr. de perchlorure de fer (Cl^6Fe^2) neutre.

CHROMATE BASIQUE D'ÉTAIN ou *laque minérale lilas.*

Préparation.— On calcine, au rouge sombre, un mélange de 100gr. de bioxyde d'étain (SnO^2) et 2gr. de sesquioxyde de chrome (Cr^2O^3) ; la matière refroidie est pulvérisée.

CHROMATE DE PLOMB.

$$CrO^4Pb = 323$$

Préparation. — On traite une solution de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$) par une solution d'azotate de plomb (Az^2O^5, PbO).

Usage. — Très employé dans l'impression ; il présente l'inconvénient de noircir par l'acide sulfhydrique.

CHROMATE BASIQUE DE PLOMB.

$$CrO^3,2PbO = 546$$

Plomb rouge de Sibérie, rouge ou vermillon de chrome.

Préparation. — 1. — On fait bouillir, dans l'eau, 15 parties de chromate jaune de plomb, avec 2 parties de chaux éteinte (CaO) Il se forme du chromate de chaux soluble et du chromate bibasique de plomb que l'on calcine, dans un creuset, jusqu'à ce qu'il ait pris une nuance écarlate.

2. — On projette du chromate neutre de plomb dans du salpêtre (AzO^3K) en fusion.

3. — On précipite de l'acétate de plomb ($C^4H^6O^4Pb$), avec une solution de chromate de potasse (CrO^4K^2), additionnée de soude caustique (NaHO).

JAUNE DE CHROME.

On mélange CrO^4Pb avec du plâtre et on dessèche.

JAUNE DE COLOGNE.

On mélange 25 parties de CrO^4Pb avec 60 de plâtre et 15 de sulfate de plomb (SO^4Pb).

Usage.— Employé dans la peinture à la colle et l'impression des papiers.

ORANGE DE CHROME.

Mélange en proportions variables de chromates neutre et basique de plomb. On traite le jaune de chrome par une quantité de soude caustique (NaHO), insuffisante pour le transformer en rouge de chrome.

JAUNE DE STEINBULL.

Chromate double de chaux et de potasse, employé en peinture. On le prépare en mélangeant des solutions concentrées de chlorure de calcium (Cl^2Ca) et de $Cr^2O^7K^2$.

VINGT-QUATRIÈME LEÇON. — Oxydes de plomb, massicot, litharge, minium, oxyde puce. — Expériences d'oxydation. — Oxychlorures de plomb (jaune minéral, de Paris, de Cassel, de Vérone, etc). — Protoxyde d'étain. — Acides stannique et métastannique. — Pourpre de Cassius. — Stannates de soude et de potasse. — Stannate de cuivre ou vert de Gentele. — Pink colour. — Applications en teinture. — Cœruleum.

OXYDE DE PLOMB.

$$PbO = 223$$

Propriétés. — D = 9,25. Insoluble dans l'eau et l'alcool.

Il existe anhydre sous deux formes :

1° **Massicot**, poudre jaune sale obtenue à une température inférieure à celle de la fusion.

2° **Litharge** produit de l'oxydation du plomb à une température supérieure à la fusion, jaune ou rouge, suivant que son refroidissement a été plus ou moins rapide.

Préparation. — On chauffe, dans un creuset, au rouge sombre, de la céruse ; si l'on chauffe trop fortement, la masse fond, et le creuset peut être percé : $CO^3Pb = CO^2 + PbO$.

L'oxyde hydraté PbO^2H^2 s'obtient en précipitant un sel de plomb par un alcali, en léger excès.

OXYDE SALIN DE PLOMB OU MINIUM.

$$Pb^3O^4 = 685$$

Propriétés. — Poudre d'un rouge vif légèrement orangé, noircit à la lumière. — D = 9,07. Insoluble.

Préparation. — On prépare un excellent minium (mine orange), en chauffant à l'air, à 300°, le massicot très divisé obtenu dans la calcination de la céruse.

Usages. — Le minium est employé dans la fabrication du cristal, des papiers de tenture, etc.

BIOXYDE DE PLOMB ou *oxyde puce*.

$PbO^2 = 239$

Propriétés. — Poudre brune ; oxydant énergique qui peut remplacer MnO^2 dans les préparations du chlore, du brome, de l'iode et de l'oxygène. D = 8,91. Insoluble dans l'eau.

Préparation. — On porte à l'ébullition, dans un ballon, en agitant fréquemment, 50$^{gr.}$ de minium additionnés de 50^{cc} d'acide azotique ($Az^2O^5,4H^2O$) et de 50^{cc} d'eau. Quand la transformation est complète, ce que l'on reconnaît à la coloration, on recueille le précipité, on le lave plusieurs fois, jusqu'à cessation d'acidité, et on le sèche au-dessous de 100°.

Expériences. — 1. — PbO^2, broyé avec 1/6 de son poids de soufre, l'enflamme en donnant de l'anhydride sulfureux (SO^2) et du sulfate de plomb (SO^4Pb) ; 2. — Il devient incandescent dans SO^2 et se combine, avec SO^2 dissous, en donnant SO^4Pb ; 3. — Un jet d'acide sulfhydrique (H^2S), dirigé sur PbO^2 chauffé, s'enflamme ; 4. — Fondu avec les bases, il peut s'y combiner en donnant des plombates ; le *plombate de potasse* est soluble et cristallise.

OXYCHLORURES DE PLOMB.

L'oxyde et le chlorure de plomb peuvent s'unir en diverses proportions.

1. — On dissout de la galène (PbS) dans de l'acide chlorhydrique (ClH) concentré et chaud ; cette solution est additionnée de chaux $Ca(OH)^2$ qui forme $Pb(OH)^2$; on a finalement un mélange de $Pb(OH)^2$ et Cl^2Pb qui peut remplacer la céruse. (*Céruse de Pattinson.*)

2. — En fondant ensemble 1 p^ie de chlorure de plomb (Cl^2Pb) et 8 d'oxyde (PbO), on obtient le jaune de Cassel ($Cl^2Pb,7PbO$), employé en peinture. — En versant, lentement et en agitant, une solution de 2 p^ies de chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$) ou de sel marin sur 10 p^ies de litharge (PbO), évaporant l'eau et portant ensuite le mélange à la température de fusion, on obtient le jaune minéral ou le jaune de Turner ($Cl^2Pb, 5PbO$).

Les produits désignés sous les noms de jaune de Paris, de Vérone, de Montpellier, de Kassler, etc., sont également des oxychlorures de plomb, préparés par des procédés analogues. Les proportions des matières employées sont très variables et l'on remplace, quelquefois, la litharge (PbO) par le minium (Pb^3O^4). La coloration du produit peut être modifiée par une nouvelle fusion, dont le résultat est tout différent, suivant qu'elle se fait ou non en présence de $ClAzH^4$.

PROTOXYDE D'ÉTAIN ANHYDRE.

$$SnO = 134$$

Propriétés. — Insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans les acides. — Combustible. — Se présente sous trois formes allotropiques : brun olive, forme assez stable ; noir ; rouge, forme instable.

Préparations. — *Noir.* — On l'obtient, en faisant bouillir le protoxyde hydraté (SnO,H^2O), avec une solution étendue de potasse (KHO).

Brun. — On chauffe le précédent à 250°.

Rouge. — On précipite le bichlorure d'étain Cl^2Sn par un excès d'ammoniaque (AzH^3), la liqueur, bouillie quelques instants, est évaporée à une douce chaleur.

PROTOXYDE D'ÉTAIN HYDRATÉ.

$$SnO, H^2O = 152$$

Précipité blanc amorphe, insoluble dans l'eau.

Préparation. — On verse de l'ammoniaque ou de la soude caustique dans une solution de bichlorure d'étain (Cl^2Sn) ; le précipité est séché à l'air.

BIOXYDE D'ÉTAIN.

$$SnO^2 = 150$$

Propriétés. — Existe dans la nature et est désigné sous le nom de cassitérite.

Préparation. — On calcine les hydrates d'oxyde d'étain.

ACIDE STANNIQUE ou *bioxyde d'étain hydraté*.

$$SnO^2, H^2O = 168$$

Propriétés. — Insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis et acides. D = 6.95.

Préparation. — On le prépare, en précipitant une solution de tétrachlorure d'étain (Cl^4Sn) par le carbonate de soude (CO^3Na^2). On lave sur le filtre et on sèche à l'air libre.

ACIDE MÉTASTANNIQUE.

$$Sn^5O^{10}, H^2O + 4H^2O = 540$$

Propriétés.— Insoluble dans l'eau et les acides dilués, soluble dans la potasse caustique et dans l'acide chlorhydrique (ClH) concentré.

Préparation. — On traite de la grenaille d'étain par l'acide azotique ordinaire ($Az^2O^5, 4H^2O$). Le produit, décanté et lavé, est séché à 100°. — En séchant à l'air, il renfermerait $10H^2O$.

Les stannates et métastannates alcalins sont solubles ; les autres sont insolubles et s'obtiennent par double décomposition.

Pourpre de Cassius. — Laque formée par du bioxyde d'étain hydraté, coloré par de l'or pulvérulent. On le prépare, en faisant agir sur une solution étendue et neutre de chlorure d'or (Cl^3Au), de la grenaille ou des lames d'étain.

Le pourpre de Cassius est employé dans la fabrication des verres colorés, dans la peinture sur verre et sur porcelaine.

STANNATE DE SOUDE.

$$SnO^3Na^2 + 3H^2O = 266$$

Propriétés. — Se présente sous la forme de masses blanches irrégulières, renfermant de 8 à 24 °/₀ d'étain. — Soluble dans l'eau, lorsqu'il est fraîchement préparé. Il s'altère par l'exposition à l'air et à l'humidité. — $S^0 = 0{,}674$. Insoluble dans l'alcool.

Préparations. — On fond un mélange de soude caustique ($NaHO$), d'azotate de soude (AzO^3Na) et d'étain, généralement avec addition de sel marin :

$$2Sn + 3NaHO + AzO^3Na = 2SO^3Na^2 + AzH^3.$$

On peut encore traiter l'étain, par une lessive bouillante de soude caustique, à laquelle on ajoute un peu d'azotite de soude (AzO^2Na).

Teinture. — *Coton.* — On fixe SnO^2 sur la fibre, en passant dans une solution de stannate de soude (1,02—1,05), puis dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique (SO^4H^2), finalement à l'eau pure. La couleur obtenue est très vive et plus résistante au lavage que par tout autre procédé.

Laine. - On passe le tissu, à deux reprises, dans SnO^3Na^2 (1,08), puis, pendant 5 minutes, dans une eau acidulée, contenant par litre 5^{cc} d'acide sulfurique (SO^4H^2) et 6^{cc} d'une solution d'hypochlorite de calcium (Cl^2O^2Ca) de densité 1,05 ; on lave et on sèche.

STANNATE DE POTASSE.

$$SnO^3K^2, 3H^2O = 298$$

Propriétés. — Caustique et alcalin. $S^{20} = 1,10$. Insoluble dans l'alcool.

Préparation. — Il se prépare comme le précédent, ou en dissolvant du bioxyde d'étain (SnO^2) dans la potasse caustique (KHO).

STANNATE DE CUIVRE ou *vert de Gentèle.*

$$SnO^3Cu = 229$$

On le prépare, en précipitant une solution de sulfate de cuivre (SO^4Cu) par une solution de stannate de sodium (SnO^3Na). Le précipité est lavé et séché.

PINK COLOUR.

On chauffe, au rouge, pendant quelques heures, un mélange de 3 à 4gr. de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$), 34 de craie, 100 de bioxyde d'étain (SnO^2), additionné de 5gr. de silice (SiO^2) et de 1 d'alumine (Al^2O^3). La masse refroidie, lavée à l'acide chlorhydrique (ClH), devient rose.

On obtient une laque minérale lilas, en calcinant à haute température 100gr. de SnO^2 et 2gr. de sesquioxyde de chrome (Cr^2O^3).

COERULEUM *(bleu céleste).*

$$3(SnCoO^3) + SnO^2$$

Préparation. — On mélange des solutions de stannate de potasse (SnO^3K^2) et d'un sel de cobalt. Le précipité est lavé, séché et porté au rouge blanc.

VINGT-CINQUIÈME LEÇON. — Sulfures et sulfhydrates de potassium, de sodium, d'ammonium, de calcium, de baryum. — Sulfure de cadmium. — Sulfure de cuivre (bleu à l'huile). — Sulfure de zinc. — Sulfure de bismuth. — Protosulfure et bisulfure d'étain (or mussif). — Sulfostannate de potasse. — Sulfure de plomb.

SULFURE DE SODIUM.

$$Na^2S = 78$$

SULFURE DE POTASSIUM.

$$K^2S = 110$$

SULFURE D'AMMONIUM OU SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.

$$(AzH^4)^2S = 68$$

Préparations. — On sature, par un courant d'acide sulfhydrique, 100^{cc} de solution d'ammoniaque du commerce ou de 20$^{gr.}$ KHO ou NaHO dans 100^{cc} d'eau. On obtient ainsi les sulfhydrates de sulfures : KHS, NaHS ou AzH^4HS.

En ajoutant ensuite un volume de solution alcaline égal à celui employé d'abord, ces sulfhydrates se transforment en sulfures neutres : K^2S, Na^2S et $(AzH^4)^2S$.

SULFHYDRATE DE SULFURE DE CALCIUM.

$$CaH^2S^2 = 106$$

Préparation. — On dirige un courant d'acide sulfhydrique dans un lait de chaux épais ; le produit a la consistance de la bouillie et présente une couleur vert bleuâtre.

Usage. — On l'emploie comme dépilatoire.

SULFURE DE CALCIUM.

$$CaS = 72$$

Propriétés. — Amorphe, blanc jaunâtre. — Il a la propriété de luire dans l'obscurité, quand il a été exposé à la lumière solaire.

Préparation. — On chauffe, au rouge, dans un creuset, un mélange intime de 5 p^ies de sulfate de chaux (SO^4Ca) et 1 p^ie de charbon de bois pulvérisé, agglomérés avec de l'empois d'amidon.

BISULFURE ET PENTASULFURE DE CALCIUM.

CaS^2 et CaS^5

On obtient un mélange de ces sulfures, en faisant bouillir un lait de chaux, avec un excès de soufre (500 eau, 100 chaux, 100 soufre).

SULFURES DE BARYUM.

BaS = 169 ou phosphore de Bologne et Ba HS, BaS^2 et BaS^5 se préparent comme les composés correspondants du calcium.

SULFURE DE CADMIUM.

CdS = 144

On emploie ce corps en peinture, sous le nom de *jaune de cadmium*. Cette couleur est inaltérable. On la prépare en précipitant, par l'acide sulfhydrique (H^2S), une solution d'un sel de cadmium.

SULFURE DE CUIVRE (*bleu à l'huile ou bleu Horace Vernet*).

CuS = 95

On obtient un sulfure de cuivre, d'une belle couleur bleu violet, en fondant un mélange de cuivre métallique bien divisé et de sulfure de potassium (K^2S) ; la masse est ensuite reprise par l'eau et les cristaux desséchés sont finement pulvérisés.

SULFURE DE ZINC.

ZnS = 97

Préparation. — On dirige un courant d'acide sulfhydrique dans une solution d'un sel de zinc pur. On lave et on sèche le précipité.

SULFURE DE BISMUTH.

$$Bi^2 S^3 = 512$$

Préparation. — Précipité noir obtenu, par un courant d'acide sulfhydrique (H^2S), dans une solution d'un sel de bismuth.

PROTOSULFURE D'ÉTAIN.

$$SnS = 150$$

Propriétés. — Noir ou brun marron, insoluble dans l'eau. D = 5, 03. Soluble dans l'acide chlorhydrique.

Préparation. — *1° Anhydre.* On chauffe un mélange d'étain et de soufre. — *2° Hydraté.* On dirige un courant d'acide sulfhydrique dans une solution de bichlorure d'étain (Cl^2Sn).

BISULFURE D'ÉTAIN.

$$SnS^2 = 182$$

Propriétés. — Sous le nom d'or mussif, on l'emploie pour bronzer le plâtre et le bois. D = 4,51. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Préparation. — On chauffe au bain de sable, d'abord doucement, puis au rouge sombre, un petit matras en verre vert à fond plat de 250^{cc}, dans lequel on a introduit un amalgame d'étain, fait à chaud avec 50$^{gr.}$ d'étain, 2^{cc} de mercure et préalablement pulvérisé et broyé avec 20$^{gr.}$ de soufre en fleur et 20$^{gr.}$ de chlorhydrate d'ammoniaque. On maintient la température du rouge sombre, pendant quelques heures, en ayant soin de ne pas l'élever au delà. — Les vapeurs doivent être expulsées au dehors

SULFOSTANNATE DE POTASSE.

$$SnS^3K^2 = 292$$

Propriétés. — Cristaux jaunâtres très solubles, altérables à l'air.

Préparation. — On dissout du bisulfure d'étain dans le sulfure de potassium.

SULFURE DE PLOMB OU GALÈNE.

$PbS = 239$.

Préparation. — On dirige un courant d'acide sulfhydrique dans une solution étendue d'un sel de plomb.

VI. — COMPOSÉS OXYGÉNÉS ET SULFURÉS DES MÉTALLOIDES

(Ce groupe comprend les principaux acides et les sels formés avec les bases du groupe précédent.)

VINGT-SIXIÈME LEÇON. — Acide hypochloreux. — Hypochlorites de soude, de potasse et de chaux (chlorure de chaux.) — Anhydride chloreux. — Peroxyde de chlore. — Expériences. — Acides chlorique et perchlorique.

ACIDE HYPOCHLOREUX.

$Cl^2O = 87$

Propriétés. — Liquide rouge, très mobile. D = 2,977; E = 20°; S = 200^v. — Odeur vive et irritante. Il fait explosion par un choc léger ou au contact de certains corps.

Préparation. — On remplit de chlore un flacon de 500^{cc} bouché à l'émeri, puis on y introduit 10$^{gr.}$ d'oxyde de mercure (HgO) jaune précipité et calciné à 300°, délayé avec un peu d'eau. Après quelque temps, la coloration du chlore disparaît: $2Hg + Cl^2 + H^2O = Cl^2O, H^2O + HgO, HgCl^2$.

Hypochlorites.

HYPOCHLORITE DE SOUDE (*Eau de Javel*).

$$Cl^2O,Na^2O \text{ ou } ClONa = 74,5$$

HYPOCHLORITE DE POTASSE

$$Cl^2O,K^2O \text{ ou } ClOK = 90,5$$

Préparations. — 1. — On dirige un courant de chlore dans une solution froide de 60gr. de carbonate de potasse (CO^3K^2) ou de 100gr. carbonate de soude ($CO^3Na^2 + 10H^2O$), dans 500cc d'eau.

2. — On verse une solution tiède de 75gr. CO^3K^2 ou 125gr. $CO^3Na^2,10H^2O$ avec 250cc d'eau, dans une solution de 65gr. chlorure de chaux avec 750cc d'eau.

HYPOCHLORITE DE CALCIUM OU CHLORURE DE CHAUX (*vulgairement chlore*).

$$Cl^2O, CaO = 143$$

Propriétés. — Il contient, environ, 120 litres de chlore par kilog. Soluble dans l'eau, en laissant un résidu de CaO^2H^2 en excès.

Préparation. — On fait passer, très lentement, un courant de chlore sur de la chaux éteinte.

Usage. — Dans l'industrie, il remplace le chlore comme décolorant et désinfectant. On l'emploie pour le blanchiment des fibres végétales (jute excepté), des toiles et de la pâte à papier.

ANHYDRIDE CHLOREUX.

$$Cl^2O^3 = 119$$

Propriétés.— Gaz jaune, ayant l'odeur du chlore. D = 2,6. Se décompose avec explosion à 57°.

Préparation. — Dans un très petit ballon entouré de linges doubles et placé dans un bain-marie à 25° — 45° au plus, on chauffe le mélange suivant dont le ballon doit être rempli

presque complètement : acide tartrique ($C^4H^6O^6$), 1 ; chlorate de potasse (ClO^3K), 4 ; acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$), 6 ; eau, 8. Le gaz se recueille par déplacement ; l'opération est terminée quand le mélange se décolore.

PEROYXDE OU BIOXYDE DE CHLORE.

$ClO^2 = 67.5$

Propriétés. — Liquide rouge foncé, bout à 20°. — Détone spontanément à 60°. — Dangereux à préparer.

Préparation. — On remplit un tube à essais, enveloppé de plusieurs linges doubles, d'une pâte formée de 2 à 3 gr. au plus de chlorate de potasse (ClO^3K) et d'acide sulfurique (SO^4H^2) étendu de son volume d'eau et préalablement refroidi ; on maintient le tube à essais dans un bain-marie, à une température légèrement inférieure à 20°, limite qu'on ne doit pas dépasser et on recueille le gaz dans un tube à dégagement entouré d'un mélange réfrigérant.

Expérience. — Dans un verre à pied, plein d'eau et contenant du chlorate de potasse (ClO^3K) et du phosphore, on verse SO^4H^2 par un tube à entonnoir ; une vive réaction se produit et le phosphore brûle sous l'eau.

ACIDE CHLORIQUE.

Cl^2O^5,H^2O ou $ClO^3H = 84,5$

Propriétés. — Liquide huileux, incolore et inodore ; décomposé par une élévation de température. — Il décolore le tournesol, enflamme l'alcool et le papier.

Préparation. — On précipite exactement du chlorate de baryte Cl^2O^5,BaO par l'acide sulfurique (SO^4H^2). — Cl^2O^5,BaO est préparé en précipitant le chlorate de potasse (ClO^3K) par un léger excès d'acide fluosilicique SiF^6H^2 et neutralisant après filtration, par la baryte.

ACIDE PERCHLORIQUE.

Cl^2O^7,H^2O ou $ClO^4H = 100,5$

Propriétés. — Liquide oléagineux, incolore. $D^{15} = 1,782$. Très avide d'eau. — Décomposé avec explosion au contact du charbon et du papier.

Préparation. — (*Roscoe*). On fait bouillir 60gr. de chlorate de potasse (ClO^3K) avec l'acide fluosilicique (SiF^6H^2) obtenu par 100gr. fluorure de calcium (F^2Ca), 100 silice (SiO^2) et 325cc d'acide sulfurique (SO^4H^2). Après refroidissement, le liquide clair est décanté et concentré à chaud, à plusieurs reprises, jusqu'à apparition des fumées blanches d'acide perchlorique. A ce moment, on distille.

VINGT-SEPTIÈME LEÇON. — Anhydride sulfureux. - Expériences: dissolution ; gaz incombustible et incomburant ; gaz réducteur ; décolorations. — Applications. — Résidus: sulfate de cuivre (couperose bleue); Vert de Casselmann. — Sulfate de mercure. — Bisulfite et sulfite de soude. — Hydrosulfite acide de soude. — Hydrosulfite neutre. -- Applications en teinture: 1° bleu de cuve; 2° dosage de l'indigotine.— Hyposulfite ou thiosulfate de soude. — Fixage des épreuves photographiques. — Hyposulfites de calcium et d'alumine.

ANHYDRIDE SULFUREUX.

$SO^2 = 64.$

Propriétés. — Gaz incolore, odeur suffocante.

$D = 2.234$; $P = 2,888$; $E = -8^\circ$; $F = -79^\circ$; $t = 155^\circ$; $\omega = 79$.

Préparations.—1.—Dans un ballon de 500cc, muni d'un tube à dégagement et d'un tube de sûreté, on chauffe un mélange

de 50gr. de cuivre en tournures, ou mieux en lames, et 90cc d'acide sulfurique (SO^4H^2) ; le gaz se recueille sur le mercure, le pétrole ou par déplacement.

$$2\,SO^3,H^2O + Cu = SO^3,CuO + SO^2 + 2H^2O$$

2. — On peut remplacer les 50gr. de cuivre par 8cc de mercure, 25gr. de charbon de bois ou 15gr. de soufre.

$$2SO^3,H^2O + Hg = SO^3,HgO + SO^2 + 2H^2O ;$$
$$2SO^3,H^2O + C = 2SO^2 + CO^2 + 2H^2O$$
$$2SO^3,H^2O + S = 3\,SO^2 + 2H^2O.$$

3. — La combustion du soufre ou le grillage des pyrites, à l'air, donnent également SO^2 :

$$S + O^2 = SO^2 ; \quad 3FeS^2 + 2O^2 = Fe^3S^4 + 2SO^2$$

4. — On produit encore SO^2 en chauffant l'un des mélanges suivants :

a) 12 sulfate de fer desséché (SO^4Fe) et 5 de soufre ;
b) 5 bioxyde de manganèse (MnO^2) et 3 de soufre ;
c) 3 d'oxyde de cuivre (CuO) et 4 de soufre.

Expériences. — 1. Absorption par l'eau. — 2. Préparation de la dissolution dans des flacons de Woolf. — 3. SO^2 est incombustible et incomburant. — 4. Réduction de SO^2 dans un appareil à hydrogène : $3H^2 + SO^2 = 2H^2O + H^2S$; on constate la production de H^2S, au moyen d'un papier imprégné d'acétate de plomb, qui noircit à l'orifice du tube à dégagement. — 5. Réduction par SO^2 de l'acide azotique monohydraté (AzO^3H) dont on projette 1cc dans un litre de ce gaz ; il se produit d'abondantes vapeurs rutilantes et il se forme SO^3, H^2O. — 6. Réduction par un courant prolongé de SO^2 d'un sel de sesquioxyde de fer (Fe^2O^3) dissous, à l'état de sel de protoxyde (FeO). — 7. Décolorations par SO^2 gazeux ou en solution, ex : *a*) solution de permanganate de potasse ($Mn^2O^8K^2$) ; — *b*) décoction diluée et légèrement alcaline de campêche ; —

c) couleurs végétales de fruits, fleurs, etc. — 8. Absorption par le bioxyde de plomb (PbO^2) de SO^2 sec, avec formation de SO^4Pb, et dégagement de chaleur et lumière.

Applications. — SO^2 est employé, principalement, pour le blanchiment de la laine et de la soie, dans la fabrication de l'acide sulfurique (SO^3, H^2O), pour détruire les germes épidémiques et enfin pour produire de très basses températures.

SO^2 ne détruit pas, en général, les matières colorantes mais forme, avec elles, des combinaisons incolores. Les acides étendus, les halogènes et la chaleur font réapparaître la couleur primitive.

Résidus.

SULFATE DE CUIVRE, *vitriol bleu ou couperose bleue.*

$$SO^3, CuO + 5H^2O = 249$$

Propriétés. — Anhydre, D = 3,58 ; cristallisé, D = 2,272.

$$S^{10}(\text{sulfate cristallisé}) = 0,369$$

Préparation. — Le résidu de la préparation de SO^2, additionné de 20^{cc} d'acide azotique ($Az^2O^5 . 4H^2O$) et 500^{cc} d'eau est chauffé doucement, jusqu'à dissolution presque complète du cuivre. Après décantation, on porte à l'ébullition ; la liqueur est évaporée à siccité, le résidu est repris par l'eau. On filtre la solution et on l'évapore de nouveau à 1,26 bouillant.

Usages. — Le sulfate de cuivre est employé pour la préparation industrielle du chlore (*Deacon*), pour le chaulage du blé, pour l'extraction de l'argent, pour produire le noir d'aniline, dans la teinture en noir au campêche et dans les réserves pour bleu de cuve. C'est surtout comme oxydant qu'il agit en teinture.

VERT DE CASSELMANN.

$$SO^4Ca + 3\,CuO^2H^2 + 4H^2O$$

Cette couleur verte s'obtient en mélangeant des solutions bouillantes de sulfate de cuivre (SO^4Cu) et d'acétate de potasse ou de soude ($C^2H^3O^2Na$).

SULFATE DE MERCURE.

$$SO^3, HgO + H^2O = 314$$

Propriétés. — D = 6,47. — Décomposé par l'eau.

Préparation. — Le résidu de la préparation de SO^2 par le mercure est additionné de 15^{cc} d'acide azotique ($Az^2O^5, 4H^2O$) qu'on introduit en trois fois ; on chauffe doucement, finalement on évapore la liqueur à siccité.

Ce sel, traité par 15 fois son poids d'eau bouillante, se change en un sel tribasique jaune $SO^3, 3HgO$, turbith minéral, qu'on lave et qu'on recueille sur un filtre : ce sulfate tribasique rougit quand on le chauffe.

Sulfites.

BISULFITE DE SOUDE.

$$SO^3NaH = 104$$

Préparation. — On fait arriver, jusqu'à refus, un courant de gaz sulfureux (SO^2) lavé, au fond d'un flacon bitubulé plongeant dans l'eau froide et contenant $100^{gr.}$ de cristaux concassés de carbonate de soude ($CO^3Na^2, 10H^2O$) et de l'eau, en quantité juste suffisante pour les recouvrir complètement. On l'obtient cristallisé, en précipitant sa solution par l'alcool.— Il doit se conserver dans des flacons bien bouchés à l'abri de l'air.

Blanchiment. — Le bisulfite de soude est employé pour le blanchiment de la laine ; la matière est trempée, pendant 2 à 3 heures, dans une solution contenant $35^{gr.}$ de SO^3NaH par litre et 20^{cc} d'acide chlorhydrique (ClH). On en fait usage aussi, sous le nom d'antichlore, pour enlever le chlore des fibres végétales et du papier, après blanchiment.

SULFITE DE SOUDE.

$$SO^3 Na^2 + 7H^2O = 252$$

Propriétés. — Cristallise en prismes obliques efflorescents à l'air. $S^{15} = 0,25$; $S^{100} = 1$. — Insoluble dans l'alcool, perd $7H^2O$ à 130°.

Préparation. — On ajoute à la solution de bisulfite (SO^3NaH) un poids de cristaux de soude ($CO^3Na + 10H^2O$) égal à celui employé dans sa préparation. On évapore dans un ballon, jusqu'à commencement de dépôt, puis on laisse cristalliser à l'abri de l'air.

HYDROSULFITE ACIDE DE SOUDE.

$SO^2NaH = 88$

Propriétés. — Soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Préparation. — On remplit un col droit, bien bouché et maintenu dans l'eau froide, de copeaux de zinc, en évitant de les tasser, et d'une solution concentrée récemment préparée de bisulfite de soude (SO^3NaH). Après une 1/2 heure, la réaction est terminée ; la liqueur n'a plus l'odeur de SO^2.

Industriellement, on obtient des solutions d'hydrosulfite, beaucoup plus concentrées, en réduisant le bisulfite de soude par l'hydrogène électrolytique.

HYDROSULFITE NEUTRE.

$S^2O^4Na^2Ca = 214$

Préparation. — Le sel acide étant instable, il est bon de le changer en sel neutre ; pour cela, on mélange, en agitant, 1 litre de solution acide (d=1,31) avec un lait de chaux composé de $100^{gr.}$ de chaux vive et 450^{cc} d'eau. Après repos, on décante ; la solution a environ la densité de 1,12 ; plus elle est alcaline, mieux elle se conserve.

Teinture.— L'hydrosulfite neutre est employé pour réduire l'indigo bleu ($C^{16}H^{10}Az^2O^2$) en indigo blanc ($C^{16}H^{12}Az^2O^2$), soluble dans les alcalis. — On prépare une solution concentrée d'indigo réduit, en chauffant à 70°-75° le mélange suivant : 1^k indigo, 1^k à 1^k3 d'un lait de chaux contenant $200^{gr.}$ de chaux vive par litre d'eau et la quantité d'hydrosulfite neutre (1,18) obtenue par 8 à 10^{kgs} de bisulfite de soude concentré.

1° *Bleu de cuve.* — On monte la cuve en ajoutant, à de l'eau tiède, la solution d'indigo réduit, en quantité proportionnée à la nuance à obtenir.

Plusieurs autres colorants, la céruléine, l'indophénol, la gallocyanine, le bleu d'alizarine sont également réduits par l'hydrosulfite et peuvent se teindre par la même méthode, soit seuls, soit mélangés à l'indigo.

Les nuances, très solides, obtenues par ce procédé, se développent par oxydation à l'air.

2° *Dosage de l'indigotine* (Müller). — On dose l'indigotine au moyen de l'hydrosulfite neutre ; ce corps étant très altérable doit être conservé et manié dans une atmosphère privée d'oxygène, soit dans le gaz carbonique, soit dans le gaz d'éclairage. Le dosage s'effectue dans un flacon à trois tubulures ; le gaz inerte, amené au fond, s'échappe par un tube à dégagement plongeant de 0^m01 dans l'eau ; à la tubulure centrale, est adaptée une burette de Mohr, bouchée à la partie supérieure et contenant de l'hydrosulfite neutre.

Titrage. — On sait d'après les équations :

$$2\,(SO^4Cu) + H^2 + H^2O = Cu^2O + 2\,SO^4H^2$$
$$C^{16}H^{10}Az^2O^2 + H^2 = C^{16}H^{12}\,Az^2O^2$$

qu'il faut le même volume d'hydrosulfite pour décolorer deux molécules de sulfate de cuivre (SO^4Cu) ou une molécule d'indigotine ($C^{16}H^{10}Az^2O^2$) ; d'après cela, on titre d'abord l'hydrosulfite au moyen d'une solution de $1^{gr.}904$ de $SO^4Cu + 5H^2O$, additionnée d'ammoniaque (AzH^3) et complétée à 1 litre avec de l'eau. On verse 50^{cc} de cette solution dans le flacon et on ajoute ensuite de l'hydrosulfite, jusqu'à décoloration, soit n centim. cubes.

Dosage. — D'autre part, on pèse $1^{gr.}$ de l'indigo à essayer, desséché à 100° et pulvérisé ; on le mélange dans une capsule avec 10^{cc} d'acide sulfurique de Nordhausen, ou d'acide ordinaire

(SO^4H^2) débarrassé des vapeurs nitreuses ; on abandonne le tout 24 heures, sous une cloche ; cette solution est étendue, filtrée et complétée à 1 litre avec de l'eau.

Pour doser l'indigotine, on opère, comme précédemment, sur 50^{cc} de solution, mais préalablement bouillie ; on verse l'hydrosulfite jusqu'à obtention de la teinte jaune clair, soit m centim. cubes.

La proportion °/₀ d'indigotine est $x = 100 \times \frac{m}{n}$

HYPOSULFITE OU THIOSULFATE DE SOUDE.

$$S^2O^3Na^2 + 5H^2O = 248$$

Propriétés.— Prismes rhomboïdaux incolores. Inaltérable à l'air. — Anhydre : $S^0 = 0{,}49$; $S^{20} = 0{,}69$. — Insoluble dans l'alcool. $F = 48^0$.

Préparation. — La solution de sulfite neutre $SO^3Na^2 + 7H^2O$, préparée comme ci-dessus, est additionnée, après une légère ébullition, de $30^{gr.}$ de fleur de soufre (soit 15 °/₀ du $CO^3Na^2 + 10\ H^2O$ employé) bouillie encore, jusqu'à ce que le soufre en excès cesse de se dissoudre, puis filtrée et évaporée à 1,38 bouillant.

Usages. — 1. — C'est un antiseptique, quelquefois employé en médecine.

2. — *Fixage des images photographiques.* — On fixe les images, sur les plaques photographiques aux sels d'argent, après développement et lavage, par immersion dans une solution d'hyposulfite (15 à 30 °/₀), jusqu'à disparition de toute trace blanche au dos de la plaque. La formule suivante donne de très bons résultats : eau, 1000^{cc} ; hyposulfite de soude, $200^{gr.}$; bisulfite de soude, $50^{gr.}$. L'addition de bisulfite a pour effet d'éclaircir l'image.

Les photocopies ou épreuves sur papier se fixent dans une solution plus étendue, généralement à 10 ou 15 °/₀.

Le fixage à l'hyposulfite doit être suivi d'un lavage énergique et prolongé, à plusieurs eaux, afin d'éliminer toute trace de ce sel qui a pour effet de diminuer la stabilité de l'image.

3. — L'hyposulfite est quelquefois employé dans la teinture de la laine, avec l'éosine ou avec le vert méthyle.

HYPOSULFITE DE CALCIUM.

$$S^2O^3Ca = 192$$

Préparation. — On l'obtient par l'oxydation du bisulfure de calcium (CaS^2) à l'air.

HYPOSULFITE D'ALUMINE.

Préparation.— On précipite une solution de 85gr. de sulfate d'alumine $(SO^4)^3 Al^2$ par une solution de 100gr. d'hyposulfite de calcium et on filtre, pour séparer le sulfate de chaux insoluble.

Impression. — Proposé comme mordant pour remplacer l'acétate d'alumine. — Il se fixe rapidement, est économique, et retarde la fixation du fer.

Propriétés des hyposulfites. — Les hyposulfites sont généralement solubles dans l'eau et donnent facilement des cristaux volumineux ; ceux de plomb, de mercure et d'argent insolubles et celui de baryum peu soluble, peuvent se préparer par double décomposition. — L'alcool ne les dissout pas et les précipite de leurs solutions aqueuses.

VINGT-HUITIÈME LEÇON. — Acide hyposulfurique ou dithionique. — Hyposulfate de manganèse. — Hyposulfate de baryte.

Acide sulfurique. — Acide anhydre. — Acide de Nordhausen. — Sulfate et carmin d'indigo. — Acide sulfurique ordinaire. — Purification. — Expériences : réduction de l'acide par les métaux et préparation des sulfates. — Action sur l'eau. — Action sur les matières végétales. — Préparation du papier parchemin.

ACIDE HYPOSULFURIQUE.

$$S^2O^5.H^2O = 162$$

Propriétés. — Liquide incolore à consistance sirupeuse.

Préparation. — On décompose exactement par l'acide sulfurique (SO^4H^2) l'hyposulfate de baryte en solution. On filtre et on concentre dans le vide à 1.347.

HYPOSULFATE DE MANGANÈSE.

$$S^2O^5,MnO = 215$$

Propriétés. — Très soluble, difficilement cristallisable.

Préparation. — On le prépare, en faisant passer un courant de gaz sulfureux (SO^2) dans le bioxyde de manganèse (MnO^2), en suspension dans l'eau maintenue à basse température. — Il est bon de traiter préalablement MnO^2 par l'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$) pour enlever Mn^2O^3.

HYPOSULFATE DE BARYTE.

$$S^2O^5,BaO = 297$$

Préparation. — On verse dans la solution d'hyposulfate de manganèse, une solution de sulfure de baryum (BaS) qui donne MnS, SO^4Ba insolubles et de l'hyposulfate de baryte (S^2O^6Ba) soluble. — On filtre et on concentre à 1,20 bouillant.

Les hyposulfates sont tous très solubles et cristallisent aisément. On les prépare en traitant celui de baryte par un sulfate soluble.

ANHYDRIDE SULFURIQUE.

$SO^3 = 80$

Propriétés. — Corps solide blanc, cristallisé en longues aiguilles brillantes. D = 1.97. — Très avide d'eau. — F = 16°; E = 46°.

Préparation. — On chauffe l'acide de Nordhausen dans une petite cornue de verre, dont le col s'engage dans un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant : $2SO^3,H^2O = 2SO^3 + H^2O$.

ACIDE PYROSULFURIQUE ou *Acide de Nordhausen ou de Saxe.*

$2SO^3,H^2O$ ou $S^2O^7H^2 = 178$

Propriétés. — Liquide de consistance oléagineuse, fumant à l'air.

Employé dans la fabrication des dérivés sulfoconjugués des carbures et de l'acide sulfindigotique.

Préparation. — On calcine, dans une cornue en grès, du sulfate de fer préalablement desséché. — Le résidu est du sesquioxyde de fer, (Fe^2O^3), colcothar ou rouge d'Angleterre, employé en peinture et pour polir les métaux et les glaces.

Sulfate d'indigo. — On ajoute, peu à peu, à l'indigo pulvérisé, 7 à 8 fois son poids d'acide sulfurique de Saxe, ou d'acide concentré privé de produits nitreux, en évitant une trop grande élévation de température.

Carmin d'indigo. — La solution précédente est versée dans 10 fois son volume d'eau et neutralisée par le carbonate de soude. Il se forme un précipité composé de sulfo-

purpurate $C^{16}H^9(SO^3Na)Az^2O^2$ et de sulfindigotate de soude $C^{16}H^8(SO^3Na)^2Az^2O^2$, qu'on lave à l'eau pure, jusqu'à ce qu'il commence à colorer l'eau de lavage.

ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE OU MONOHYDRATÉ.

$$SO^3,H^2O = 98$$

Propriétés. — Liquide incolore, inodore, consistance oléagineuse. $D^{15} = 1.84$; $F = -34^0$; $E = 325^0$.

Préparation. — Elle repose sur les réactions exprimées par les formules suivantes :

$$SO^2 + Az^2O^3, H^2O = SO^3, H^2O + Az^2O^2$$
$$SO^2 + Az^2O^5, H^2O = SO^3, H^2O + Az^2O^4$$
$$Az^2O^2 + O^2 = Az^2O^4$$
$$2\,Az^2O^4 + 2\,H^2O = Az^2O^3, H^2O + Az^2O^5, H^2O$$

et principalement par celles-ci :

$$SO^2 + AzO^3H = SO^4HAzO$$
$$SO^2 + AzO^2H + O = SO^4HAzO$$
$$2\,SO^2 + 2\,AzO + H^2O + 3O = 2SO^4HAzO$$
$$SO^4HAzO + H^2O = SO^4H^2 + AzO^2H$$
$$2\,SO^4HAzO + 2\,H^2O + SO^2 = 3\,SO^4H^2 + 2\,AzO$$

On fait arriver, dans un grand flacon, de l'anhydride sulfureux (SO^2), de l'oxyde azotique (AzO), de l'air et de la vapeur d'eau ; si on supprime la vapeur d'eau et qu'on diminue l'air, il se forme des cristaux des chambres de plomb ou sulfate acide de nitrosyle (SO^4HAzO) décomposables par l'eau.

Purification. — On chauffe l'acide avec une petite quantité de sulfate d'ammoniaque $SO^4(AzH^4)^2$, puis on le délaye dans 2 fois son volume d'eau et on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique (H^2S), en maintenant la température à 70^0. Après quelques jours, on décante, on ramène par évaporation au volume primitif, puis on distille dans une cornue.

Expériences.— 1. Réduction de l'acide sulfurique (SO^4H^2) par le soufre, le charbon, le cuivre, le mercure avec production de SO^2 ; — 2. Action de l'acide étendu sur les métaux facilement oxydables : le zinc,le fer, etc., avec dégagement d'hydrogène ; — 3. Action sur l'eau : combinaison avec élévation de température ; l'acide doit être versé dans l'eau constamment agitée ; un tube à essais contenant de la paraffine est immergé dans un mélange de 25^{cc} d'eau et 50^{cc} SO^4H^2, la paraffine entre en fusion ; — 4. Action sur les oxydes et bioxydes : formation de sulfates sans ou avec dégagement d'oxygène ; — 5. L'acide sulfurique attaque énergiquement les matières organiques ; il carbonise le bois, la paille, le papier, le sucre; — 6. SO^4H^2 étendu (20^{cc} dans 500^{cc} d'eau) rend friables les matières végétales et n'attaque pas la laine (épaillage) ;— 7. *Papier parchemin.* Du papier non collé (papier à filtre) immergé, pendant 1 minute, dans SO^4H^2 étendu de la moitié de son volume d'eau, lavé ensuite à l'eau additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque et séché, devient translucide et acquiert une résistance cinq fois plus considérable.

Usages. — Parmi les nombreuses applications de l'acide sulfurique, on peut citer les préparations des acides et anhydrides volatils (anhydrides sulfureux et carbonique, acides azotique et chlorhydrique) et des acides tartrique, citrique, stéarique, palmitique, oléique et phosphorique, celles du chlore, du phosphore, des superphosphates, des aluns et des sulfates, particulièrement du sulfate de soude. On l'emploie dans les piles électriques, pour l'épuration des huiles et du pétrole, dans la fabrication de la nitro-glycérine, du coton-poudre, de l'alizarine, de la résorcine, de l'acide picrique, du carmin et du sulfate d'indigo, etc. On en fait aussi un grand usage, dans la teinture de la laine, avec les colorants acides.

VINGT-NEUVIÈME LEÇON. — Sulfates. — Sulfate d'argent. — Sulfate de magnésie. — Sulfates normal et basiques d'alumine; applications en teinture. — Aluns de soude, de potasse et d'ammoniaque; aluns basiques; applications en teinture. — Sulfates et aluns de chrome; application à la teinture du coton.

SULFATE D'ARGENT.

$$SO^4Ag^2O = 312$$

Propriétés. — $S^{15} = 0{,}005$; $S^{100} = 0{,}015$. Insoluble dans l'alcool.

Préparations. — 1. — On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur l'argent.

2. — On verse une solution de sulfate de soude (SO^4Na^2), dans une solution d'azotate d'argent (AzO^3Ag). — Le sulfate d'argent peu soluble est précipité.

SULFATE DE MAGNÉSIE.

$$SO^4Mg + 7H^2O = 250$$

Propriétés. — Sel incolore, saveur amère. — S^0 (anhydre) $= 0{,}27$; $S^{50} = 0{,}50$. Insoluble dans l'alcool.

Préparation. — On traite la dolomie par l'acide sulfurique.

$CaO,MgO,2CO^2 + 2(SO^3,H^2O) = SO^3,CaO + SO^3,MgO + 2CO^2 + 2H^2O$. — On évapore; le sulfate de magnésie, très soluble dans l'eau chaude, reste en solution et le sulfate de chaux se précipite.

SULFATE D'ALUMINE.

$$(SO^4)^3Al^2 + 18H^2O = 677$$

Propriétés. — Se présente souvent en blocs rectangulaires blancs ; cristallise difficilement. — Décomposable au rouge.

$$S^0 = 0,87 ; \quad S^{20} = 1,07 ; \quad D = 1,62$$

Préparation.— On ajoute, peu à peu, de l'acide sulfurique (SO^4H^2) étendu de son volume d'eau sur de l'alumine gélatineuse $Al^2(OH)^6$, jusqu'à dissolution complète ; on filtre et on concentre par la chaleur, jusqu'à solidification.

Applications. — Outre son emploi en teinture, le sulfate d'alumine sert dans l'encollage de la pâte des papiers communs et pour purifier l'eau.

Lorqu'il ne contient pas de fer, ce qu'on reconnaît à l'absence de coloration avec un mélange de ferro et ferricyanure de potassium, il peut remplacer l'alun.

Sulfates d'alumine basiques.— En neutralisant, plus ou moins, des solutions de sulfate neutre, par l'addition de carbonate de soude (CO^3Na^2), de bicarbonate de soude (CO^3NaH), de craie (CO^3Ca), ou d'alumine $Al^2(OH)^6$, on obtient des solutions de sulfates basiques variables de composition, suivant le degré de neutralisation.

$$1 [(SO^4)^3Al^2,18H^2O] + 2CO^3NaH =$$
$$(SO^4)^2Al^2(OH)^2 + SO^4Na^2 + 2CO^2 + 18H^2O$$
$$2 [(SO^4)^3Al^2, 18H^2O] + 6 CO^3NaH =$$
$$(SO^4)^3Al^4(OH)^6 + 3 SO^4Na^2 + 6 CO^2 + 36 H^2O$$
$$1 [(SO^4)^3Al^2, 18 H^2O] + 4 CO^3NaH =$$
$$(SO^4)Al^2(OH)^4 + 2 SO^4Na^2 + 4 CO^2 + 18 H^2O$$

Teinture. — Plus la solution est basique, plus facilement elle est dissociée par la chaleur ou la dilution et plus grande est la proportion d'alumine (Al^2O^3) fixée sur la fibre. Une solution de sulfate neutre, à 20 %, ne précipite ni par l'ébullition ni par

l'addition d'eau et ne cède à la fibre de coton que 13 % Al^2O^3. Une solution équivalente du sel basique $(SO^4)^3Al^4(OH)^6$ commence à être précipité à 68°, ou lorsqu'on la dilue avec 2 fois son volume d'eau chaude et cède à la fibre de coton 58,7 % de Al^2O^3.

Une solution de $(SO^4)^2 Al^2(OH)^2$ commence à être précipitée après une ébullition de 1/2 heure, ou par addition de 14 fois son poids d'eau et cède dans les mêmes conditions 51 % Al^2O^3 à la fibre de coton. La dissociation est toujours accélérée par la présence du sulfate de soude (SO^4Na^2). — Par l'ébullition, ces solutions précipitent un sel insoluble encore plus basique. (*Liechti et Suida.*)

1. — Coton. — 1re méthode. — Le coton est immergé dans la solution suivante (1,05) ; eau 1000cc ; sulfate d'alumine 200 gr. ; carbonate de soude 32gr. ; on tord, on sèche et on passe 5-10 minutes dans de l'eau additionnée de 60cc d'ammoniaque (AzH^3) (0,88) par litre ; on lave ensuite. — On peut remplacer l'eau ammoniacale par de l'eau additionnée, par litre, de 10gr. de savon ou de 5-10 gr. arséniate, phosphate ou silicate de soude.

2e méthode. — Le coton est imprégné d'une solution aqueuse contenant, 50-150gr. d'acide sulforicinique ou de sulforicinate d'ammoniaque, par litre ; on tord, on sèche, puis on passe dans la solution précédente de sulfate basique et finalement, on lave. (*Hummel.*)

2. Laine. — Pour la laine, on n'emploie que le sel normal, quelquefois avec un peu de tartre. La solution est amenée à l'ébullition en 1h 1/2. La durée du bain varie de 1 1/2 à 2h.

3. — Soie. — On préfère généralement l'alun.

ALUNS.

On désigne, sous ce nom, un groupe de corps dont la composition chimique est représentée par la formule $SO^4M^2 + (SO^4)^3N^2 + 24H^2O$; M est un métal alcalin ou un ammonium orga-

nique, N un métal tétratomique, soit Al, Fe, Cr, Mn. Les aluns sont solides, généralement solubles, cristallisables en octaèdres. Ils sont isomorphes et peuvent coexister, en toutes proportions, dans un même cristal.

ALUN DE SOUDE.

$$SO^4Na^2 + (SO^4)^3 Al^2 + 24\ H^2O = 917$$

Propriétés. — Il contient presque toujours du fer, dont il est difficile de le séparer à cause de sa grande solubilité, c'est pourquoi, il est peu employé.

$S^{15} = 1,10$; Perd $24H^2O$ à 50°.

ALUN DE POTASSE.

$$SO^4K^2 + (SO^4)^3Al^2 + 24H^2O = 959$$

Propriétés. — Cristaux incolores, saveur sucrée et astringente ; réaction acide ; $D = 1,71$; S^0 (eau) $= 0,0329$; $S^{10} = 0.0952$; $S^{100} = 3,57$.

Une solution concentrée d'alun dans l'eau bouillante dépose, par refroidissement, des cristaux octaédriques réguliers, un peu efflorescents à l'air. En présence d'un excès de $Al^2(OH)^6$, à une température inférieure à 50°, l'alun cristallise en cubes ; ainsi, dans une solution d'alun octaédrique à 40°, on verse, goutte à goutte, en agitant, une solution de carbonate de potasse (CO^3K^2), jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre ; on filtre et par évaporation lente, on obtient des cubes. L'alun cubique est complètement exempt de fer.

Préparation. — On précipite une solution saturée et froide de sulfate d'alumine [$(SO^4)^3Al^2$], par une solution saturée de sulfate de potasse (SO^4K^2), quelquefois on emploie un peu de chlorure de potassium (Cl K) qui, par double décompo-

sition avec le sulfate de fer (SO^4Fe) donne SO^4K^2 et Cl^2Fe. On lave le précipité d'alun peu soluble, avec de l'eau saturée d'alun, pour enlever Cl^2Fe très soluble. — Les cristaux d'alun sont dissous et la solution concentrée à 1,16 bouillant.

ALUN D'AMMONIAQUE.

$$SO^4 (Az H^4)^2 + (SO^4)^3 Al^2 + 24 H^2O = 907$$

Mêmes propriétés générales que le précédent, qu'il peut remplacer dans toutes ses applications. — Il est fabriqué en grandes quantités dans l'industrie.

Applications des aluns. — Les aluns, particulièrement celui de potasse, sont employés comme mordants dans la teinture et l'impression. — On en fait usage pour clarifier les eaux boueuses, les suifs, pour durcir le plâtre ; comme caustiques et astringents.

Aluns basiques. — En ajoutant un alcali ou un carbonate alcalin aux solutions normales d'aluns à base d'alumine, on forme des aluns, appelés basiques ou neutres, analogues aux sulfates basiques d'alumine et dont les solutions précipitent, de la même manière, par la chaleur ou la dilution. Si, par addition de carbonate de soude (CO^3Na^2), on rend basique, sans précipitation, une solution d'alun et qu'on la fasse évaporer lentement, à la température ordinaire, il se forme une croûte cristalline qui contient le sel basique $(SO^4)^3Al^4(OH)^6$ et SO^4K^2 ; en chauffant à 40°, il se forme un précipité qu'on suppose être $(SO^4)^2 Al^2 K^2(OH)^4$. (*Liechti et Suida.*)

Ces aluns à base d'alumine sont employés comme mordants de la même manière que le sulfate d'alumine. Les solutions se font à 10 %.

On a proposé l'alun de magnésie pour certaines couleurs azoïques sur coton.

SULFATE DE CHROME.

$$(SO^4)^3Cr^2, 18H^2O = 717$$

Propriétés.— $S^{15} = 1{,}2$. — Soluble dans l'alcool. — Perd $12H^2O$ à $100°$.

Préparation. — On dissout du sesquioxyde de chrome ($Cr^2O^3,3H^2O$) dans de l'acide sulfurique (SO^4H^2).

Sulfates basiques. — On prépare des sulfates basiques par addition de $Cr^2O^3\,3H^2O$ ou de carbonate de soude (CO^3Na^2).

$$2(SO^4)^3Cr^2 + 3CO^3Na^2 + 3H^2O = (SO^4)^3Cr^4(OH)^6 + 3SO^4Na^2 + 3CO^2$$

$$\text{»} \quad + Cr^2(OH)^6 = 3(SO^4)^2Cr^2(OH)^2$$

La présence de SO^4Na^2, dans le premier cas, tend à retarder la dissociation du sel basique. Une solution de $(SO^4)^3Cr^2,18H^2O$ (équivalente à 224g.6 d'alun de chrome par litre) dépose 12,8 % de Cr^2O^3 sur la fibre ; une solution de sel basique $(SO^4)^3Cr^4(OH)^6$ cède 86,4 %.

ALUN DE CHROME.

$$(SO^4)^3Cr^2 + SO^4K^2 + 24H^2O = 999$$

Propriétés. — Rouge violet. — La solution violette devient verte, étant chauffée à $60°$. — $S^{15} = 0{,}16$; $S^{100} = 0{,}5$. — Insoluble dans l'alcool. — $D = 1{,}84$.

Préparation. — *Voir 4e Leçon.*

Aluns basiques. — *Applications en teinture.* — En ajoutant des solutions de carbonate de soude (CO^3Na^2) ou de sesquioxyde de chrome $Cr^2O^3,3H^2O$ à une solution d'alun de chrome normal, on obtient des solutions contenant des sulfates basiques de chrome ; $(SO^4)^2Cr^2(OH)^2$, $(SO^4)^3Cr^4(OH)^6$, $SO^4Cr^2(OH)^4$. Ces solutions ne paraissent pas subir de dissociation

par la chaleur, mais plus elles sont basiques et moins elles contiennent de sulfate de soude (SO^4Na^2). plus la dissociation, par la dilution, est facilitée.

Une solution d'alun de chrome normal, contenant 224gr. 6 par litre, dépose sur la fibre de coton 18 % de Cr^2O^3 ; une solution équivalente d'alun de chrome basique, contenant $SO^4Cr^2(OH)^4$, cède 87,5 %.

Le sel le plus basique que l'on puisse obtenir, en neutralisant avec CO^3Na^2, est $SO^4Cr^2(OH)^4$ d'après l'équation :

$$(SO^4)^4Cr^2K^2,24H^2O + 2CO^3Na^2 + 2H^2O = SO^4Cr^2(OH)^4 + SO^4K^2 + 2SO^4Na^2 + 2CO^2 + 24H^2O$$

La neutralisation par $Cr^2O^3,3H^2O$ donne comme sel le plus basique $(SO^4)^3Cr^4(OH)^6$. (*Liechti et Suida.*)

Coton. — Le coton passé ou non dans un bain, contenant 100gr. de sulforicinate d'ammoniaque par litre, est imprégné d'une solution du sel basique $(SO^4)^3Cr^4(OH)^6$, séché et passé dans une solution bouillante de CO^3Na^2 à 10 %. — On peut remplacer ce dernier bain par le vaporisage.

TRENTIÈME LEÇON. — Sulfate de protoxyde de fer (couperose verte) ; applications à la teinture des différentes fibres. — Sulfate de sesquioxyde de fer. — Sulfates basiques. — Rouille. — Applications à la teinture du coton et à la charge de la soie. — Alun de fer. — Sulfate de plomb. — Acide pentathionique. — Chlorures de thionyle, de sulfuryle et de disulfuryle.

SULFATE DE FER, *vitriol vert ou couperose verte.*

$$SO^4Fe + 7H^2O = 278$$

Propriétés. — Prismes rhomboïdaux, obliques, vert émeraude, saveur styptique.

$D = 1,88$; $S^{10} = 0,61$; $S^{20} = 0,85$.

Préparation.— Le résidu de la préparation de l'hydrogène (1ère leçon) par le fer et SO^4H^2 est porté à l'ébullition, en présence d'un excès de fer ; on filtre et on concentre, à l'abri de l'air, dans un ballon à 1,28 bouillant. On peut le purifier par plusieurs cristallisations successives.

La dissolution de $SO^4Fe, 7H^2O$ s'altère rapidement, surtout dans l'obscurité, en donnant un sulfate de Fe^2O^3 et un dépôt de sel basique ; on retarde cette altération, par l'addition de 1/2 °/₀ de SO^4H^2 ou d'acide tartrique.

Applications. — Le sulfate de fer sert à fabriquer l'encre, le bleu de Prusse, l'acide de Nordhausen, le colcothar et pour préparer la cuve à indigo.

Teinture. — *1° coton.*— Quelquefois employé pour brunir, après l'application du colorant, surtout avec le fixage à l'acide tannique.

2. — Laine. — Employé avec le tartre ; le bain doit être amené, très lentement, à l'ébullition. — Le sulfate de fer forme avec le campêche une laque noire dont on fait usage, en solution dans l'acide oxalique à 2 — 3 °/₀, pour noirs directs sur laine.

3. — Soie. — Pour le noir anglais, on mordance dans le bain suivant, à 60° : 50 °/₀ bois de campêche, 50 °/₀ bois jaune, 5 à 6 °/₀ sulfate de fer et 2 — 3 °/₀ acétate de cuivre. On teint ensuite dans un bain de campêche et de savon.

SULFATE DE SESQUIOXYDE DE FER.

$$(SO^4)^3Fe_2,9H^2O = 562$$

Propriétés.—Sel pulvérulent, blanc jaunâtre, difficilement cristallisable en prismes rhomboïdaux droits. — Décomposable au rouge. — D = 4. — Soluble dans l'eau et l'alcool.

Préparation. — On chauffe un mélange de 50grs $SO^4Fe^2 + 7H^2O$, 6cc acide sulfurique (SO^4H^2), 15cc acide azotique ($Az^2O^5,4H^2O$), 50cc eau ; on évapore, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs de SO^4H^2, puis on reprend par l'eau.

$$6[SO^4Fe,7H^2O] + 3SO^4H^2 + 2AzO^3H = 3(SO^4)^3Fe^2 + 2AzO + 46H^2O$$

Purification des eaux. — Le sulfate de sesquioxyde de fer est employé pour la purification des eaux industrielles et des eaux d'égout.

Sulfates basiques. — En ajoutant un carbonate alcalin aux solutions de sel basique de concentration convenable, on peut obtenir des solutions de sulfates basiques de Fe^2O^3 : $(SO^4)^2Fe^2(OH)^2$, $(SO^4)^3Fe^4(OH)^6$ rapidement décomposables.

Rouille. — On prépare un sulfate basique soluble, très stable, en ajoutant une quantité convenable de sesquioxyde de fer $Fe^2O^3,3H^2O$ à une solution de sel normal. Il est mieux cependant d'adopter la même marche que pour le sel normal en diminuant de moitié l'acide sulfurique.

$$12[SO^4Fe.7H^2O] + 3SO^4H^2 + 4AzO^3H = 3(SO^4)^5Fe^4(OH)^2] + 86H^2O + 4AzO.$$

On ajoute, peu à peu, à 50gr. de sulfate de protoxyde de fer ($SO^4Fe,7H^2O$), un mélange de 50cc d'eau, 15cc d'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$), 3cc d'acide sulfurique (SO^4H^2); on amène graduellement à l'ébullition. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes, la réaction est achevée, on décante ; la solution doit avoir la densité de 1.40. — Le produit dilué ne doit précipiter ni par le ferricyanure de potassium ($C^{12}Az^{12}Fe^2K^6$), ni par le nitrate d'argent.

Il est dissocié par la dilution.

Teinture. — 1° *Coton.* — Le sulfate normal ferrique est rarement employé. Le sulfate basique ci-dessus sert pour les noirs.

Le coton passé au tannin et, soit en même temps, soit après à l'eau de chaux, est introduit dans ce mordant, dilué à la densité 1,01—1,02, où il reste 1 heure. — On lave à l'eau pure ou additionnée de craie et on teint au campêche. (*Hummel.*)

2. — Soie grège. — On passe dans un bain de carbonate de soude (CO^3Na^2) à 40°, on lave, puis on introduit la matière dans une solution froide du mordant (1,075), pendant 1/2 à 1 heure. On lave encore et on recommence les passages en carbonate, eau et mordant et ceci à 3 ou 4 reprises ; la soie gagne considérablement en poids.

Soie cuite.— On passe, 1/2 à 1 heure, dans une solution froide du mordant (1,25), puis on lave, on recommence ces opérations 7 à 8 fois. — Enfin, on introduit la matière dans le bain de décreusage à 100°, additionné de 12 °/₀ savon et 2 °/₀ de cristaux de soude ($CO^3Na^2 + 10H^2O$). Finalement, on termine par un lavage. La soie peut gagner ainsi 8 °/₀ en poids sur la matière brute primitive. (*Hummel.*)

ALUN DE FER.

$$(SO^4)^4Fe^2K^2 + 24H^2O = 1006$$

Propriétés. — $S^{15} = 0{,}2$. — Insoluble dans l'alcool.

Préparation.— On abandonne, à l'évaporation spontanée, un mélange, à proportions convenables, des deux sulfates, additionné d'un peu d'acide sulfurique (SO^4H^2).

SULFATE DE PLOMB.

$$SO^4Pb = 303$$

Propriétés. — $S^{15} = 0{,}00005$. — Insoluble dans l'eau bouillante et l'alcool. — Soluble dans le tartrate d'ammoniaque et dans les acides dilués, particulièrement dans SO^4H^2.

Préparation. — On l'obtient par double décomposition du sulfate d'alumine [$(SO^4)^3Al^2$] et de l'acétate de plomb [$(C^2H^3O^2)^2Pb$], dans la préparation du mordant d'acétate d'alumine. On précipite une solution de 100gr. $(C^2H^3O^2)^2Pb$ dans 200 d'eau par une solution de 75gr. d'alun ou 60 de sulfate d'alumine [$(SO^4)^3Al^2$] :

$$(SO^4)^3Al^2.18H^2O + 3[(C^2H^3O^2)^2Pb.3H^2O] = (C^2H^3O^2)^6Al^2 + 3SO^4Pb + 27H^2O.$$

Le précipité est recueilli, lavé et séché.

Usage. — Employé dans la fabrication des papiers peints.

ACIDE PENTATHIONIQUE.

$$S^5O^5.H^2O = 258$$

Propriétés. — Solution incolore, inodore, saveur acide, légèrement amère.

Préparation. — On fait arriver dans de l'eau, alternativement de l'anhydride sulfureux (SO^2) et de l'acide sulfhydrique (H^2S) ; quand un dépôt abondant de soufre s'est produit, on filtre, on additionne d'un peu de carbonate de baryte (CO^3Ba), précipité et on concentre, au bain-marie, à 1.37, puis dans le vide à 1.6.

CHLORURE DE THIONYLE.

$$SOCl^2 = 119$$

Propriétés. — Liquide incolore. E = 82° ; D = 1,675.

Préparation. — Il se prépare, en faisant arriver du gaz sulfureux (SO^2) sec, dans du perchlorure de phosphore (Cl^5P).

$$SO^2 + Cl^5P = SOCl^2 + POCl^3.$$

CHLORURE DE SULFURYLE.

$$SO^2Cl^2 = 135$$

Propriétés. — Liquide incolore, fumant à l'air. D = 1,66 ; E = 70°.

Préparation. — On fait agir du chlore sec sur de l'anhydride sulfureux (SO^2) sec, sous l'influence de la lumière, ou en présence du charbon de bois.

CHLORURE DE DISULFURYLE.

$$S^2O^5Cl^2 = 215$$

Propriétés. — Liquide incolore, oléagineux. D = 1.899 ; E = 141°.

Préparation. — On fait agir de l'anhydride sulfurique SO^3, sur du protochlorure de soufre Cl^2S^2, ou sur du chlorure de sodium (ClNa) ou du bichlorure de carbone Cl^4C^2.

TRENTE-ET-UNIÈME LEÇON. — Oxyde azoteux. — Expériences : Solubilité ; gaz comburant et non combustible. — Oxyde azotique. — Expériences : action de l'oxygène ; gaz comburant et non combustible ; combustion d'un mélange d'oxyde azotique et de sulfure de carbone ; absorption par le brome et le sulfate de fer. — Résidus : azotate de cuivre ; azotate de mercure ; azotate d'argent.

OXYDE AZOTEUX (*nom ancien : protoxyde d'azote*).

$$Az^2O = 44$$

Propriétés. — Gaz incolore, inodore, saveur sucrée. D = 1,527 ; P = 1,975 ; — Liquide à 8° et $40^{at.}$. S° = 1,305 ; S^{15}= 0,778. S° (alcool) = 4.

$$T = 38°,8 ; \omega = 77^{at},5$$

Préparations. — 1. — On chauffe à 250°, dans une cornue en verre de 100^{cc}, $30^{gr.}$ d'azotate d'ammoniaque (AzO^3AzH^4).

Au-dessous de 200°, le sel se volatilise simplement et à 300° la décomposition est plus complète et peut amener une explosion. On obtient environ 8 litres de gaz.

$$AzO^3AzH^4 = Az^2O + 2H^2O.$$

On le purifie, en lui faisant traverser, successivement, une éprouvette tubulée avec de la pierre ponce imprégnée de potasse caustique (KHO) qui retient les acides, une autre avec des cristaux de sulfate de fer (SO^4Fe) qui absorbent AzO et enfin un laveur avec un peu d'eau qui dissout AzH^3.

2. — Dans un flacon muni d'un tube de sûreté et d'un tube à dégagement, et contenant du zinc ou du plomb, on verse un mélange de 4^{cc} d'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$), 4 ^{cc} d'acide sulfurique (SO^4H^2) et 200 ^{cc} d'eau. — Le gaz est dirigé dans un laveur, à moitié rempli d'une solution concentrée de sulfate de fer (SO^4Fe).

Expériences. 1. — Solubilité dans l'eau.

2. — Az^2O rallume une allumette présentant un point en ignition.

3. — Combustions du soufre, du phosphore, du charbon, du potassium et du magnésium dans Az^2O.

4. — Mélange détonant d'hydrogène et d'oxyde azoteux à volumes égaux : $Az^2O + H^2 = Az^2 + H^2O$.

5. — Le mélange ci-dessus, en passant sur de la mousse de platine chauffée, donne de l'ammoniaque et de l'eau.

$$Az^2O + 3H^2 = 2AzH^3 + H^2O$$

Applications. — Employé comme anesthésique.

OXYDE AZOTIQUE (*nom ancien : bioxyde d'azote*).

$$AzO = 30$$

Préparations. — Gaz incolore. D = 1,039; P = 1,343; S(eau) = $^1/_{20}$, liquide à — 11° et 104 atmosphères. — Très dangereux à respirer.

$$t = -93,5\,;\ \omega = 71.$$

Préparations. — 1. — Dans un flacon de 500cc, contenant 50 gr. de tournure de cuivre ou de sous-oxyde de cuivre, ou mieux 10 cc de mercure, ou encore 100 gr. d'argent, on verse, par un tube à entonnoir, à plusieurs reprises, une partie d'un mélange de 100 cc d'acide azotique ($Az^2O^5, 4H^2O$) et 70 cc d'eau.

$$3Cu + 8AzO^3H = 3(AzO^3)^2 Cu + 2AzO + 4H^2O.$$

2. — On chauffe légèrement, dans un ballon de 250cc, 50 gr. de sulfate de fer, qu'on additionne, peu à peu, par un tube à entonnoir, d'un mélange de 25cc d'acide azotique ($Az^2O^5, 4H^2O$) et 25cc d'eau.

$$Az^2O^5, 4H^2O + 6\,SO^4Fe = 3\,(Fe^2O^3, 2SO^3) + 2AzO + 4H^2O.$$

3. — On neutralise 50cc d'acide chlorhydrique (ClH) par du fer (environ 15 gr.) ; on obtient ainsi Cl^2Fe. C'est aussi le résidu de la préparation de l'acide sulfhydrique (H^2S). — On ajoute encore 50cc ClH et 10 gr. d'azotate de potasse (AzO^3K). — Le mélange est chauffé légèrement dans un ballon.

$$6Cl^2Fe + 2AzO^3Na + 8ClH = 3Cl^6Fe^2 + 2AzO + 2ClNa + 4H^2O.$$

4. — On dirige un courant de gaz sulfureux, dans un ballon de 150 cc légèrement chauffé et contenant 60cc d'acide azotique ($Az^2O^54H^2O$) et 40 cc d'eau.

$$3SO^2 + Az^2O^5, 4H^2O = 3\,(SO^3, H^2O) + 2AzO + H^2O.$$

Expériences. 1.— Action de l'oxygène : $2AzO + O^2 = 2AzO$ (vapeurs rutilantes).

2. — Combustions du soufre, du phosphore, du charbon, du magnésium. — Extinction d'une bougie allumée.

3. — Un mélange de deux volumes AzO et 5 vol. d'hydrogène, passant sur de la mousse de platine chauffée, donne de l'ammoniaque et de l'eau : $2AzO + 5\,H^2 = 2\,AzH^3 + 2H^2O$.

4. — Dans une éprouvette à pied de 1 litre pleine de AzO, on introduit 2cc de sulfure de carbone (CS^2). On l'agite en

la maintenant fermée, puis on allume ; on obtient une flamme d'un bleu violet, qui peut déterminer la combinaison de l'hydrogène et du chlore.

5. — Un courant de AzO est dirigé, par la tubulure inférieure, dans une éprouvette à dessécher contenant du coke imprégné de sulfure de carbone (CS^2) ; on allume le gaz à l'extrémité d'un tube de 25[cc] taillé en biseau, qu'on adapte à l'orifice supérieur de l'éprouvette. Pour empêcher l'extinction de la flamme par la variation de pression, il est bon d'augmenter le volume de l'appareil, en interposant un récipient sur le parcours du gaz, entre le générateur et l'éprouvette tubulée.

6. — AzO est absorbé : 1° par le brome en formant AzOBr, $AzOBr^2$ et $AzOBr^3$; 2° par une solution de sulfate de fer en formant $2SO^4Fe + AzO$.

Résidus.

AZOTATE DE CUIVRE.

$$(AzO^3)^2Cu, 6H^2O = 295$$

Propriétés. — Retient $4H^2O$ en cristallisant vers 20°—25° et $6H^2O$ à une température inférieure à 20°. — Très soluble.

Préparation. Le résidu de la préparation (1) de AzO est évaporé à siccité, d'abord directement, puis au bain-marie. — On reprend par l'eau, on évapore à 1,61 bouillant et on laisse cristalliser.

Expérience. — Une feuille d'étain, enveloppant de l'azotate de cuivre, prend feu, étant frappée sur une enclume.

On connaît des azotates basiques.

AZOTATE DE MERCURE.

$$(AzO^3)^2Hg = 324$$

Préparation. — Le résidu de la préparation (1 bis) de AzO est maintenu dans un endroit frais. Après quelques jours,

on recueille les cristaux déposés; il ne faut pas les laisser trop longtemps dans la liqueur, car ce sel se transformerait bientôt en azotate basique : $4Hg^2O, 3Az^2O^5,H^2O$.

On doit le conserver à l'abri de la lumière.

AZOTATE BASIQUE DE SOUS-OXYDE DE MERCURE.

$$Az^2O^5,2Hg^2O.$$

L'azotate précédent, bouilli avec 10 fois son poids d'eau, se transforme en une poudre jaune citron, qu'on recueille sur un filtre et qu'on sèche à l'abri de la lumière. Une ébullition trop prolongée donnerait du mercure et un sel mercurique.

AZOTATE OU NITRATE D'ARGENT.

$$AzO^3Ag = 170$$

Propriétés. — $S^0 = 1,24$; $S^{20} = 2,30$. — Prismes droits. — Se décompose au rouge vif.

Préparation. — Dans la préparation de AzO, si l'on a fait usage d'argent monnayé, on a, comme résidu, un mélange d'azotates d'argent et de cuivre. On évapore à siccité, pour décomposer complètement ce dernier. On reprend, par l'eau, la masse refroidie ; la liqueur ne doit plus se colorer en bleu par l'ammoniaque. On se débarrasse par filtration de CuO et on fait cristalliser.

Applications. — L'azotate d'argent sert en chirurgie pour cautériser, sous le nom de pierre infernale. La photographie en emploie de très grandes quantités pour la préparation des plaques et papiers sensibles. On en fait usage aussi pour teindre les cheveux en noir.

On prépare, avec l'azotate d'argent (6 d'azotate, 3 de gomme arabique et 20 d'eau), une *encre à marquer le linge* qui résiste aux savonnages et aux lessives alcalines.

TRENTE-DEUXIÈME LEÇON. — Anhydride azoteux. — Azotite de soude ; application à la fabrication des colorants azoïques. — Azotite d'ammoniaque. — Azotite de plomb. — Jaune de cobalt. — Peroxyde d'azote. — Panclastite.

ANHYDRIDE AZOTEUX.

$$Az^2O^3 = 76$$

Propriétés. — Liquide bleu indigo, bouillant à 0° ; se décomposant partiellement en AzO et AzO^2.

Préparation. — A du peroxyde d'azote (AzO^2), refroidi à 0° dans un tube à essai, on ajoute, goutte à goutte, environ les 2/3 de son volume d'eau.

$$2AzO^2 + 2H^2O = Az^2O^3, H^2O + Az^2O^5, H^2O.$$

Azotites.

AZOTITE DE SOUDE.

$$AzO^2Na = 69$$

Propriétés. — Sel incolore, déliquescent. — Très soluble dans l'eau. Peu soluble dans l'alcool.

Préparation. — Dans une marmite en fonte, on ajoute, peu à peu, en l'espace d'une heure, à 250gr. de plomb fondu (335°), 100gr. d'azotate de soude desséché, en agitant constamment. La température est maintenue à 250°—300°, jusqu'à ce que la masse devienne pâteuse (5 heures environ). On la laisse refroidir, on la pulvérise et on l'additionne de 500cc d'eau ; la liqueur est portée à l'ébullition, dans une capsule, pendant 20 minutes. On laisse reposer 1 heure, on décante, on filtre et on ramène le volume par évaporation à 200cc. Le nitrite cristallise par refroidissement ; on l'essore et on le sèche. Les eaux mères sont de nouveau évaporées et mises à cristalliser.

Applications. — L'azotite ou nitrite de soude est employé, principalement, pour la fabrication des colorants azoïques. On

traite une amine, en solution étendue au 1/100e, par une dissolution de nitrite de soude (AzO^2Na) au 1/5e.

$$\underset{\text{Chlorhydrate d'amine.}}{R-AzH^2.HCl} + AzO^2Na + ClH = 2H^2O + ClNa + \underbrace{R-Az=Az-Cl}_{\text{Composé diazoïque}}$$

$$\text{ou } \underset{\text{Amine sulfoconjuguée}}{R\begin{cases}AzH^2\\SO^3Na\end{cases}} + SO^4H^2 + AzO^2Na = 2H^2O + SO^4Na^2 + \underset{\text{Composé diazoïque sulfoconjugué.}}{R\begin{cases}Az^2\\ \mid \\SO^3\end{cases}}$$

La plupart des colorants azoïques sont des sels de sodium, des composés obtenus par l'union d'une molécule de ce dérivé sulfoconjugué avec une molécule d'une amine, d'un phénol ou d'un naphtol. Dans la première équation, R représente C^6H^5 ou $C^{10}H^7$; dans la seconde, C^6H^4 ou $C^{10}H^6$; les atomes de H de ces radicaux peuvent être remplacés par d'autres radicaux, l'oxhydryle OH, l'azotyle AzO^2, le méthyle CH^3, etc.

Dans les mêmes conditions, les méta et les para diamines donnent des dérivés tétrazoïques qui, réagissant sur deux molécules d'un phénol ou d'une amine, donnent des couleurs qui teignent directement le coton, en bain alcalin.

AZOTITE D'AMMONIAQUE.

$$AzO^2\ AzH^4 = 64$$

Préparations. — 1. — On décompose l'azotite de plomb (Az^2O^3,PbO) par le sulfate d'ammoniaque $SO^4(AzH^4)^2$; on décante, on évapore à la température ordinaire en présence de l'acide sulfurique (SO^4H^2).

2. — On l'obtient encore mélangé d'azotate, en dirigeant des vapeurs nitreuses dans une solution d'ammoniaque (AzH^3).

Usage. — On l'emploie pour la préparation de l'azote.

AZOTITE BASIQUE DE PLOMB.

$$Az^2O^3, 4PbO + H^2O = 986$$

Propriétés. — $S^{15} = 0,007$; $S^{100} = 0,03$. Soluble dans les acides.

Préparation. — On fait bouillir longtemps de l'azotate neutre de plomb (Az^2O^5,PbO), avec un excès de plomb métallique ; on obtient ainsi des cristaux roses d'azotite quadribasique.

On prépare l'azotite neutre Az^2O^3,PbO, en faisant passer, dans la dissolution de ce sel, un courant d'anhydride carbonique (CO^2).

Il sert à obtenir tous les autres azotites, par double décomposition.

JAUNE DE COBALT OU AZOTITE DOUBLE DE POTASSE ET DE COBALT.

$3(Az^2O^3, CoO + Az^2O^3, K^2O) + H^2O$ en liqueur neutre ;
$3\,Az^2O^3, 2\,CoO + 3\,(Az^2O^3, K^2O) + 3H^2O$ en liqueur acide.

Préparation. — On l'obtient, en dirigeant des vapeurs nitreuses dans une solution d'azotate de cobalt, additionnée de potasse (KHO). C'est une poudre jaune qui colore le verre et les émaux en bleu pur.

PEROXYDE D'AZOTE.

$$AzO^2 = 46$$

Propriétés. — Liquide jaunâtre à 0° ; rouge brun à 20° ; D = 1,451 ; F = — 90 ; E = 22°.

Préparation. — On chauffe, dans une cornue en verre vert de 100^{cc}, 50$^{gr.}$ d'azotate de plomb (Az^2O^5,PbO), préalablement desséché. Au col de la cornue, est adapté un tube en verre, à angle droit, amenant le gaz au fond d'un matras d'essayeur qui plonge dans un mélange réfrigérant.

$$Az^2O^5,PbO = PbO + 2AzO^2 + O.$$

Expériences. — 1° Décomposition par l'eau. — 2° Action des alcalis (formation d'azotite et d'azotate). — 3° Oxydations : $SO^2 + 2AzO^2 = SO^2(OAzO)^2$ sulfate neutre de nitrosyle — $H^2S + AzO^2 = AzO + H^2O + S$. — 4. Substitutions à l'hydrogène de AzO^2 dans certains composés organiques. — 5. Le

mélange de 10 vol. de peroxyde d'azote avec 9 d'essence de pétrole et 1 de sulfure de carbone, qu'on désigne sous le nom de *panclastite*, détone, sous l'influence d'une amorce de fulminate, avec une force supérieure à celle de la nitroglycérine.

TRENTE-TROISIÈME LEÇON. — Anhydride azotique. — Acide azotique monohydraté. — Purification. — Expériences : oxydation du soufre, du charbon, du phosphore ; oxydations des métaux : cuivre, fer (fer passif), étain, antimoine. — Gravure sur cuivre. — Eau régale. — Action sur l'essence de térébenthine, sur l'amidon. — Teinture de la laine et de la soie. — Résidu : bisulfate de soude.

Azotates de potasse, d'ammoniaque, de baryte et de chaux. — Poudre. — Feux employés en pyrotechnie.

ANHYDRIDE AZOTIQUE ou *Acide azotique anhydre.*

$Az^2O^5 = 108$

Propriétés. — Prismes brillants et incolores du système rhomboïdal. — $F = 30^\circ$; $E = 47^\circ$.

Préparation. — Dans un vase à précipité, recouvert d'une glace et plongeant dans un mélange réfrigérant, maintenu au-dessous de 0°, on introduit 1 p^{ie} d'acide azotique monohydraté (AzO^3H) et lentement, par très petites portions, en évitant l'élévation de température, on incorpore 1 p^{ie} d'anhydride phosphorique (P^2O^5), en agitant. Puis la masse est introduite dans une cornue tubulée, et distillée lentement; les vapeurs sont condensées dans des flacons, bouchés à l'émeri et refroidis, s'adaptant à la cornue.

ACIDE AZOTIQUE MONOHYDRATÉ.

$AzO^3H = 63$

Propriétés.—Monohydraté. $D^{15} = 1,522$; $F = -49^\circ$; $E = 86^\circ$;
Quadrihydraté. $Az^2O^5.4H^2O$; $D = 1,42$;
Acide du commerce à 36° ; $D = 1,332$.

Préparation. — On chauffe, dans une cornue de verre de 500^{cc}, un mélange de 101$^{gr.}$ d'azotate de potasse (AzO^3K) ou 85$^{gr.}$ d'azotate de soude sec (AzO^3Na) avec 55^{cc} d'acide sulfurique (SO^4H^2). Les vapeurs sont condensées dans un ballon, à long col, refroidi, adapté à la cornue.

$$Az^2O^5,Na^2O + 2SO^4H^2 = 2SO^4NaH + Az^2O^5,H^2O$$

Le commencement et la fin de l'opération sont indiqués par la production de vapeurs rutilantes de AzO^2.

Purifications. — On le distille, après addition de 1 à 2 centièmes d'azotate de plomb ($Az^2O^5.PbO$). On le décolore par un courant d'anhydride carbonique (CO^2), ou en le chauffant à 80°, au bain-marie ; on peut encore ajouter, avant la distillation, 1 centième de bichromate de potasse.

Expériences. — 1. — Oxydations. — *a*) un mélange de vapeurs d'acide azotique et d'hydrogène passant sur de l'éponge de platine, légèrement chauffée, donne de l'ammoniaque ; — *b*) du soufre chauffé, dans un tube à essais, avec 2^{cc} Az^2O^5,H^2O donne de l'acide sulfurique (SO^4H^2); — *c*) Avec AzO^3H, le phosphore donne de l'acide phosphorique ($P^2O^5,3H^2O$) ; l'expérience nécessite certaines précautions pour éviter les projections de phosphore enflammé ; on opère dans un tube qu'on incline, à l'opposé de la salle, et qu'on adapte au bouchon d'un bocal contenant un peu d'eau ; — *d*) On verse de l'acide monohydraté $Az^2O^5.H^2O$ sur du charbon de bois, ou du noir de fumée, calciné et encore chaud, remplissant un petit ballon ; — *e*) Action de $Az^2O^5.4H^2O$ sur le cuivre, le mercure, le zinc et le plomb ; — *f*) Action sur l'étain et l'antimoine, production de SnO^2 et de Sb^2O^5 ; — *g*) Action de $Az^2O^5.H^2O$ et de $Az^2O^5.4H^2O$ sur le fer, — le fer, traité d'abord par $Az^2O^5.H^2O$, n'est plus attaqué par $Az^2O^5.4H^2O$ (fer passif); — *h*) inflammation de l'essence de térébenthine ($C^{10}H^{16}$) par quelques gouttes de $Az^2O^5.H^2O$.

2. — L'acide azotique teint en jaune la laine et la soie.

3. — Action de $Az^2O^5.4H^2O$ sur l'amidon ; production d'acide oxalique ($C^2O^4H^2$).

4. — Formation des dérivés nitrés : coton poudre, nitrobenzène, nitro-glycérine.

Eau régale. — L'eau régale est un mélange d'acide azotique et d'acide chlorydrique, qui possède la propriété de dissoudre l'or et le platine ; ordinairement, on la compose de $1^{vol.}$ $Az^2O^5.4H^2O$ (1,32) et $4^{vol.}$ ClH (1,18). Il se produit, dans ce mélange, des chlorures de nitrosyle (AzOCl) et d'azotyle (AzO^2Cl) ainsi que du chlore, principalement par action de la chaleur.

$$Az^2O^5.4H^2O + 2ClH = Cl^2 + 2AzO^2 + 5H^2O$$

Gravure sur cuivre. — On coule sur la plaque une mince couche de vernis (4 p[ies] cire jaune, 1 p[ie] essence de térébenthine). Puis, on trace, avec une pointe légèrement chauffée, les traits à reproduire. On verse alors, sur la plaque, de l'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$) étendu, qu'on retient, sur les bords, au moyen d'un bourrelet de cire. Lorsque la gravure est jugée suffisante, on gratte le vernis et on lave le dessin à l'essence de térébenthine.

Résidu. — Le résidu de la préparation de $Az^2O^5.H^2O$ est du bisulfate de soude (SO^4NaH), qu'une calcination convertit en sulfate.

$$\text{On a: } Az^2O^5.\,Na^2O + 2SO^4NaH = 2SO^4Na^2 + AzO^2 + O + H^2O$$
$$\text{et } 2SO^4NaH = SO^4H^2 + SO^4Na^2.$$

On reprend par l'eau et on neutralise. — *Voir 9e leçon.*

Azotates.

AZOTATE DE POTASSE OU SALPÊTRE.

$$AzO^3K = 101.$$

Propriétés. — $S^0 = 0,13$; $S^{20} = 0,31$. — Insoluble dans l'alcool. D = 2,09. Saveur fraîche et piquante.

Applications.— 1.— *Poudre.* On pulvérise ensemble 12gr·5 charbon de bois et 12gr· 5 soufre; on ajoute 75gr· AzO^3K, on humecte la masse avec un peu d'eau et on la rend homogène en la triturant, pendant longtemps, dans un mortier. On passe ensuite au tamis et on fait sécher à l'air.

$$2AzO^3K + S + 3C = K^2S + Az^2 + 3CO^2.$$

La poudre s'enflamme à 300°, ou par une compression brusque ; la puissance dynamique de la poudre à canon est de 347 tonnes mètres ; celle de la poudre de mine ordinaire, 267 tonnes mètres, d'après M. Sarrau.

La substitution du chlorate (ClO^3K) au salpêtre produit une poudre plus puissante, mais aussi beaucoup plus dangereuse et brisante.

FEUX COLORÉS EMPLOYÉS EN PYROTECHNIE.

	Feu blanc	Feux jaunes		Feux verts			Feux bleus			Feu violet	Feux rouges		
Salpêtre	100	100	—	—	—	—	—	65	—	—	—	—	—
Soufre	40	50	—	30	—	—	20	—	20	28	20	—	—
Gomme laque	—	—	20	—	—	17	—	—	—	—	—	17	—
Chlorate de potasse	—	—	100	70	—	—	60	—	55	42	40	—	—
Azotate de baryte	—	—	—	70	52	88	—	—	—	—	—	—	—
Azotate de strontiane	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18	68	88	46
Picrate d'ammoniaque	—	—	—	—	48	—	—	—	—	—	—	—	54
Antimoine pulvérisé	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bicarbonate de soude	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Oxalate de soude	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sulfure d'antimoine	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	8	—	—
Oxychlorure de cuivre	—	—	—	—	—	—	—	—	40	4	—	—	—
Calomel	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	—	—	—
Sulfate de cuivre ammoniacal	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—
Charbon finement pulvérisé	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—

On obtient des compositions rayonnantes, en ajoutant de la limaille de fer ou de zinc, ou du charbon dur pulvérisé, à une poudre lente, c'est-à-dire contenant peu de salpêtre.

AZOTATE D'AMMONIAQUE ou *nitre inflammable.*

$AzO^3AzH^4 = 80.$

Propriétés. — Prismes rhomboïdaux droits. Saveur fraîche et piquante. Produit un abaissement de température de 10° à — 15°, en se dissolvant dans son poids d'eau. $S^{15} = 2$. [S^{15} (alcool) = 0,43.

Se décompose à 170°.

Préparation. — On verse un léger excès d'ammoniaque (AzH^3) dans $Az^2O^5.4H^2O$ étendu. On concentre à 1,25 bouillant et on laisse refroidir.

Usage. — Il sert à préparer l'oxyde azoteux.

AZOTATE DE BARYTE.

$Az^2O^5.BaO = 261$

Propriétés. — Cristallise en octaèdres. — $S^0 = 0,052$; $S^{20} = 0,092$; F = 592°; D = 3,23. — Très peu soluble dans l'alcool.

Préparation. — On traite par $Az^2O^5.4H^2O$ étendu, du carbonate de baryte naturel (CO^3Ba), ou du sulfure de baryum (BaS); on concentre, on calcine, jusqu'à commencement de décomposition, on reprend par l'eau et on évapore à 1.14 bouillant. Le sel est purifié par des cristallisations répétées.

AZOTATE DE CHAUX.

$Az^2O^5.CaO + 4H^2O = 236$

Propriétés. — Déliquescent. $S^{15} = 0,25$. Soluble, en toutes proportions, dans l'eau chaude; soluble dans l'alcool; fond à 44°, puis se décompose; en arrêtant la décomposition commencée, on a le phosphore de Baudoin.

Préparation. — Comme le précédent; on fait usage du carbonate de chaux (CO^3Ca) et on évapore jusqu'à 1,62, à l'ébullition.

TRENTE-QUATRIÈME LEÇON. — Azotate de zinc. — Azotates de protoxyde de mercure. — Azotates de bismuth; sous-nitrate. — Azotate d'alumine ; applications en teinture. — Azotates de fer. — Nitrosulfates de fer. — Azotates de manganèse. — Azotate de plomb. — Azotate stanneux. — Sulfure d'azote. — Oxy ammoniaque ou hydroxylamine.

AZOTATE DE ZINC.

$$Az^2O^5.ZnO + 6H^2O = 297$$

Propriétés. — Déliquescent. — Très soluble dans l'eau et l'alcool. — F = 35°; E = 131°.

Préparation. — On ajoute, à de l'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$), un excès de zinc. La liqueur est évaporée à siccité. reprise par l'eau et évaporée encore à 1,62 bouillant.

AZOTATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.

$$(AzO^3)^2Hg + \frac{1}{2}H^2O = 333$$

Préparation. — En faisant bouillir du mercure, ou un azotate de sous-oxyde, avec un excès d'acide azotique et évaporant la liqueur, à consistance sirupeuse, on obtient des cristaux de $2(Az^2O^5.HgO) + H^2O$. On connaît des azotates bi, tri et sexbasique, qu'on obtient en traitant l'azotate monobasique par l'eau.

AZOTATES DE BISMUTH.

AZOTATE NEUTRE.

$$(AzO^3)^3Bi + 2H^2O = 586$$

Propriétés. — Cristaux incolores, transparents.— Décomposable par l'eau, en acide et azotate basique, jusqu'à ce que la la liqueur contienne 83gr· d'acide libre par litre.

Perd son eau à 80°. — Soluble dans $Az^2O^5.4H^2O$.

Préparation. — On l'obtient en dissolvant 25gr. de bismuth purifié et concassé dans 50cc d'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$), additionné de 50cc d'eau. On achève la réaction en chauffant; on décante et on concentre à 1.90.

AZOTATE BASIQUE OU SOUS-NITRATE DE BISMUTH.

$$Az^2O^5.Bi^2O^3 \text{ ou } AzO^4Bi = 286$$

Préparations. — 1° On triture 1 p^le d'azotate neutre, en gros cristaux, dans 4 p^les d'eau distillée bouillante, puis on verse le tout dans 21 p^les d'eau distillée, également bouillante.

Le précipité lavé sur une toile, est séché dans une étuve, à 35°.

2° (*Codex*).— On introduit, peu à peu, 20gr. de bismuth purifié, exempt d'arsenic et réduit en poudre, dans un mélange de 33cc d'acide azotique (1.39) et 44cc d'eau. On achève la réaction, commencée à froid, avec l'aide de la chaleur. Quand la dissolution est complète, on ajoute de l'eau distillée, jusqu'à commencement de précipité persistant. On filtre et on concentre la liqueur aux 2/3, puis on laisse cristalliser.

On lave les cristaux avec de l'eau acidulée (1p^le d'acide pour 4 p^les d'eau); on les fait égoutter et on les triture avec 4 fois leur poids d'eau. On verse la bouillie obtenue dans 20 p^les d'eau bouillante, en agitant vivement.

Le précipité recueilli est lavé avec 5 p^les d'eau distillée ; on le sèche à une douce chaleur.

En saturant la liqueur primitive avec de l'ammoniaque, on obtient une nouvelle précipitation.

Usage.— Ce sel est employé, en médecine, contre la diarrhée.

AZOTATE D'ALUMINE.

$$(AzO^3)^6Al^2 + 15H^2O = 697$$

Propriétés. — Très déliquescent. Se décompose dès 150°.

Préparations. — 1. — On dissout de l'alumine $Al^2O^3,3H^2O$ dans de l'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$) étendu.

2. — On le produit, par double décomposition du sulfate d'alumine $(SO^4)^3Al^2$ et de l'azotate de plomb $Az^2O^5.PbO$.

On prépare des azotates basiques, en ajoutant une solution de carbonate alcalin à une solution du sel neutre. Ces solutions ne se dissocient, ni par la chaleur, ni par la dilution.

Usages. — Il est quelquefois employé pour les rouges d'alizarine, obtenus par vaporisage, et pour certaines nuances jaunes.

AZOTATES DE FER.

1. — $Az^2O^5.FeO + 6H^2O = 288$

Préparation. — On dissout du sulfure de fer (FeS) dans l'acide azotique $(Az^2O^5,4H^2O)$, étendu et froid. On le prépare encore par double décomposition. La dissolution se décompose à 100°.

2° — $(AzO^3)^6Fe^2 + 18H^2O = 808$.

Préparation. — Cristaux incolores, solubles dans l'eau et l'alcool, qu'on obtient en dissolvant, à température élevée, du fer dans l'acide azotique à 1,33.

Usage. — Ce sel sert pour cuirs et, quelquefois, pour noirs sur coton.

NITROSULFATES DE FER.

Préparation. — On les obtient, en oxydant le sulfate de fer par l'acide azotique, comme il a été indiqué à propos des sulfates basiques, mais en variant seulement la proportion.

$6\,[SO^4Fe.\,7H^2O + 8AzO^3H = 3\,[(SO^4)^2(AzO^3)^2Fe^2] + 2AzO + 46H^2O$
$12 \quad » \quad + 10 \quad » \quad = 3\,[(SO^4)^4(AzO^3)^2Fe^4(OH^2)] + 4 » + 86 »$

On les emploie, ordinairement, sous forme de solutions brunâtres.

Usages. — Ils servent pour la teinture en noir du coton.

AZOTATE DE MANGANÈSE.

$$Az^2O^5.MnO + 6H^2O = 287$$

Propriétés. — Sel déliquescent. — Très soluble dans l'eau et l'alcool.

Préparation. On traite le carbonate de manganèse (CO^3Mn) par l'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$), jusqu'à cessation d'effervescence. On évapore, presque à siccité, et on reprend par l'eau.

AZOTATE DE PLOMB.

$$Az^2O^5.PbO = 331$$

Propriétés. — $S^0 = 0,39$; $S^{20} = 0,56$. — Cristallise en octaèdres.

Préparation. — On dissout, à chaud, 50 gr. de plomb, litharge ou céruse, dans de l'acide azotique étendu de 2 fois son volume d'eau. On évapore, presque à siccité, on reprend par l'eau, on filtre et on concentre à 1.53 bouillant.

Usage. — Sert à augmenter la combustibilité des mèches. On connaît des azotates basiques.

AZOTATE STANNEUX.

$$Az^2O^5.SnO = 226$$

Préparations. — On ne peut l'obtenir qu'en dissolution, en traitant, à froid, l'oxyde hydraté $Sn(OH)^2$, récemment préparé, par l'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$). — Quelquefois, on le produit encore, en dissolvant 10 gr. d'étain dans 70cc de $Az^2O^5,4H^2O$ étendu (1,16).

$$4Sn + 5(Az^2O^5.4H^2O) = 4(AzO^3)^2Sn + AzO^3AzH^4 + 3H^2O.$$

Cette solution (1,3) jaune foncé se décompose spontanément, après quelque temps. On l'a employée pour les rouges cochenille sur laine. (*Hummel.*)

SULFURE D'AZOTE.

AzS = 46

Propriétés. — Prismes rhomboïdaux, jaune d'or. — D = 2,22.

Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool (C^2H^6O), l'essence de térébenthine ($C^{10}H^{16}$) et le sulfure de carbone (CS^2) (1,5 %). Détone à 207°, ou par le choc ; la détonation est extrêmement violente avec 0gr.02 de produit.

Préparation. — On dirige un courant de gaz ammoniac (AzH^3) sec, dans du perchlorure de soufre (Cl^2S), en solution dans 10 fois son volume de sulfure de carbone (CS^2). Un précipité rouge se dépose ; il est bientôt remplacé par une poudre brune ; à ce moment, on arrête l'opération et on abandonne à l'évaporation spontanée.

OXYAMMONIAQUE OU HYDROXYLAMINE.

$AzH^3O = 33$

Préparation. — On mélange 10 cc d'éther azotique (C^2H^5, AzO^3), 25gr. d'étain, 100 cc d'acide chlorhydrique (ClH). Quand la réaction est arrêtée, on porte à l'ébullition, on précipite l'étain par l'acide sulfhydrique (H^2S), on filtre et on concentre. Le résidu sec, mélange de chlorhydrate d'ammoniaque ($AzH^3.HCl$) et de chlorhydrate d'hydroxylamine AzH^3O,HCl, est épuisé par l'alcool (C^2H^6O) bouillant, qui ne dissout que le second sel.

On obtient l'hydroxylamine en solution aqueuse étendue, en traitant son sulfate par l'eau de baryte, en quantité exactement suffisante pour précipiter l'acide sulfurique. Cette solution se décompose par la concentration.

TRENTE-CINQUIÈME LEÇON. — Acide hypophosphoreux. — Hypophosphite de calcium. — Acide phosphoreux ; phosphites. — Anhydride phosphorique. — Acides méta et pyro phosphorique.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.

$$P^2O,3H^2O \text{ ou } PO^2H^3 = 66$$

Propriétés. — Liquide visqueux, difficilement cristallisable. Il réduit à l'ébullition les sels d'argent, de mercure et de cuivre.

Préparation. — On porte à l'ébullition un mélange de 10gr. de baryte Ba $(OH)^2$ ou de sulfure de baryum (BaS) avec 10gr. de phosphore et 100gr. d'eau. Lorsque le phosphore est dissous, on filtre et on précipite l'excès de baryte par un courant de gaz carbonique (CO^2). On filtre de nouveau et, dans le liquide chaud, on ajoute, goutte à goutte, en évitant d'en mettre un excès, de l'acide sulfurique (SO^4H^2) qui donne un précipité de SO^4Ba; on filtre et on concentre.

$$8P + 3Ba(OH)^2 + 6H^2O = 3(P^2O, BaO, 2H^2O) + 2PH^3.$$

Hypophosphites. — L'acide hypophosphoreux est monobasique ; la plupart de ses sels sont solubles dans l'eau, tels sont les hypophosphites de sodium, de calcium, de baryum, de magnésium.

HYPOPHOSPHITE DE CALCIUM.

$$P^2O,CaO,2H^2O = 170$$

Propriétés. — Prismes quadrangulaires brillants. — Inaltérable à l'air. Soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. — Décomposable par la chaleur en dégageant PH^3.

Préparation. — On fait bouillir de l'eau avec du phosphore et de la chaux, jusqu'à disparition complète du phosphore. Il se dégage ~~PH^2.~~ On décante, après refroidissement et repos, et

PH^3.

on dirige dans la liqueur un courant de gaz carbonique (CO^2) pour précipiter l'excès de chaux (CaO), puis on évapore et on fait cristalliser.

Application. — Proposé par Churchill dans le traitement de la phthisie.

ACIDE PHOSPHOREUX.

$$P^2O^3, 3H^2O, \text{ ou } PO^3H^3 = 82$$

Propriétés. — Acide bibasique, cristallisable.

Préparation. — On dirige un courant de chlore, dans un ballon de 250cc, contenant 100cc d'eau, à 50°, et quelques bâtons de phosphore. Quand ce dernier a presque disparu, on évapore dans une capsule, jusqu'à ce qu'il se dégage de l'hydrogène phosphoré. ($P H^3$).

$$2 Cl^3P + 6 H^2O = 2 PO^3H^3 + 6ClH$$

L'acide phosphoreux et ses sels sont très réducteurs.

Phosphites. — Les phosphites alcalins sont solubles dans l'eau, les autres le sont très peu, mais se dissolvent dans les acides étendus. Ils se décomposent par la chaleur en PH^3 et phosphates.

ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE.

$$P^2O^5 = 142$$

Propriétés. — Poudre blanche, très avide d'eau, se volatilise au rouge.

Préparation. — On adapte à la tubulure supérieure d'un ballon ou d'une cloche à trois tubulures, un tube de porcelaine au bout duquel est fixé par des fils métalliques un creuset de porcelaine; l'orifice supérieur est fermé par un bouchon de liège. De temps en temps, on laisse tomber dans le creuset, par le tube en porcelaine, un fragment de phosphore bien essuyé que l'on allume au moyen d'une tige de fer chauffée. L'une des

tubulures latérales communique avec un gazomètre à oxygène dont elle est séparée par des tubes à chlorure de calcium(Cl^2Ca), l'autre est reliée par un gros tube, courbé à angle droit, à un flacon sec et froid, où vient se condenser P^2O^5.

ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE.

$$P^2O^5.H^2O \text{ ou } PO^3H = 80$$

Propriétés. — Masse vitreuse, transparente, très soluble.

Préparation.— On calcine, au rouge sombre, le phosphate d'ammoniaque du commerce.

$$PO^4H\ (AzH^4)^2 = PO^3H + 2AzH^3 + H^2O.$$

Expériences. — Cet acide coagule l'albumine, précipite l'azotate d'argent (AzO^3Ag) et le chlorure de baryum (Cl^2Ba) en solution neutre.

Ses sels alcalins sont solubles ; les autres insolubles dans l'eau se dissolvent dans les acides.

ACIDE PYROPHOSPHORIQUE.

$$P^2O^5, 2\ H^2O = 178$$

Propriétés. — Cristallise par refroidissement. Perd H^2O au rouge sombre.

Préparation. — On calcine, au rouge, 1pie de phosphate de soude ; on reprend la masse par l'eau et on y verse une solution de 1pie d'azotate de plomb ($Az^2O^5.PbO$). Le précipité de pyrophosphate de plomb ($P^2O^5.2PbO$) est recueilli, mis en suspension dans l'eau et traité par un courant d'acide sulfhydrique (H^2S).

Expériences. — $P^2O^5.2H^2O$ ne coagule pas l'albumine, ne précipite pas le chlorure de baryum (Cl^2Ba) mais précipite en blanc l'azotate d'argent (AzO^3Ag).

Ses sels alcalins sont solubles ; les autres, insolubles dans l'eau, se dissolvent dans les acides.

TRENTE-SIXIÈME LEÇON. — Acide phosphorique ordinaire. — Phosphate tricalcique. — Phosphate neutre et phosphate acide de chaux. — Phosphate neutre de soude. — Pyrophosphate de soude. — Phosphate neutre d'ammoniaque. — Sel de phosphore. — Phosphate ammoniaco-magnésien. — Pyrophosphate de fer. — Phosphate de cobalt. — Vert Arnaudon.

ACIDE PHOSPHORIQUE ORDINAIRE ou *orthophosphorique*.

$$P^2O^5.3H^2O \text{ ou } PO^4H^3 = 98$$

Propriétés. — Déliquescent. — D = 1,88. — Cristallise en prismes.

Préparations. — 1. — On chauffe, au bain de sable, une cornue de 125$^{cc.}$ contenant 5$^{gr.}$ de phosphore rouge et un mélange de 25$^{cc.}$ d'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$) et 10$^{cc.}$ d'eau. Le col de la cornue s'engage dans un ballon, à long col, tubulé, plongeant dans l'eau froide ; lorsque la moitié du liquide a distillé, on cohobe. Cette opération est renouvelée à plusieurs reprises et finalement, quand tout le phosphore a disparu. On termine en concentrant, dans une capsule de porcelaine, ou mieux de platine, jusqu'à consistance sirupeuse.

2. — On laisse, en digestion, un mélange de 10$^{cc.}$ d'acide sulfurique et 75$^{cc.}$ d'eau avec du phosphate de baryte ; selon que la liqueur précipite par l'acide sulfurique (SO^4H^2) ou par le chlorure de baryum (Cl^2Ba), on ajoute SO^4H^2 ou du phosphate. Quand la neutralisation est complète, on filtre et on concentre.

Expériences. — PO^4H^3 ne coagule pas l'albumine et ne précipite pas Cl^2Ba. — Il précipite en jaune, après neutralisation, par l'azotate d'argent (AzO^3Ag).

Phosphates. — On distingue plusieurs genres de phosphates :

Les phosphates acides ; leur formule est celle de l'acide orthophosphorique dont le 1/3 de l'hydrogène aurait été remplacé par un métal. Ils sont solubles et ne précipitent pas par AzO^3Ag.

Les phosphates neutres ; leur formule est celle de l'acide dont les 2/3 de l'hydrogène auraient été remplacés par un métal, et les phosphates basiques où tout l'hydrogène a disparu pour faire place à un métal. Les phosphates neutres et basiques précipitent AzO^3Ag ; les sels alcalins sont solubles dans l'eau, les autres y sont insolubles, mais, en général, ils se dissolvent dans les acides énergiques.

PHOSPHATE TRICALCIQUE.

$$P^2O^5.3CaO = 310$$

Il constitue 80 % des cendres d'os. Insoluble dans l'eau ; soluble dans les acides.

Préparation.— On précipite le chlorure de calcium (Cl^2Ca) additionné d'ammoniaque (AzH^3) par le phosphate de soude (PO^4HNa^2). On l'obtient sous forme d'un précipité gélatineux.

PHOSPHATE NEUTRE DE CHAUX ou *phosphate rétrogradé.*

$$P^2O^5, 2CaO, H^2O \text{ ou } PO^4HCa + 2H^2O = 172$$

Préparations. — On précipite Cl^2Ca par une solution acidulée par l'acide chlorhydrique (ClH) de phosphate neutre de soude (PO^4HNa^2). — Il se présente sous la forme d'un précipité cristallin ; il est soluble dans les acides.

On peut encore traiter des os calcinés par l'eau de Seltz et abandonner la liqueur qui laisse déposer du phosphate neutre.

PHOSPHATE ACIDE DE CHAUX ou *superphosphate.*

$$P^2O^5,CaO,2H^2O \text{ ou } (PO^4)^2 H^4Ca + H^2O = 252$$

Il est soluble dans l'eau.

Préparation. — La cendre d'os pulvérisé (35 gr.) est traitée par un mélange bouillant de 35 cc d'acide sulfurique (SO^4H^2) à 1,53 et de 250 cc d'eau. On agite pendant quelques heures, puis on laisser reposer. On décante et on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. Avant d'atteindre ce point, on filtre pour séparer le sulfate de chaux déposé.

PHOSPHATE NEUTRE DE SOUDE ou *phosphate de soude du commerce.*

$$P^2O^5,2Na^2O, H^2O \text{ ou } PO^4HNa^2 + 12H^2O = 358$$

Propriétés. — $S^{15} = 1,15$; $S^{100} = 2,6$. — Insoluble dans l'alcool. — Perd $12H^2O$ à 100°.

Préparation. — On l'obtient, en précipitant une solution de phosphate acide de chaux par le carbonate de soude (CO^3Na^2) jusqu'à réaction alcaline, évaporant ensuite, et faisant cristalliser.

Usages. — Il est employé en médecine comme purgatif.

PYROPHOSPHATE DE SOUDE.

$$P^2O^7Na^4 + 10H^2O = 446$$

Propriétés. — Ce sel dissout divers pyrophosphates métalliques, ceux de zinc, de fer, etc. — Il est toxique, à doses relativement peu élevées. $S^{15} = 0,07$; $S^{100} = 0,93$.

Préparation. — On chauffe, au rouge, dans un creuset, le phosphate neutre.

PHOSPHATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.

$P^2O^5,2(AzH^4)^2O,H^2O$ ou $PO^4H(AzH^4)^2 = 132$

Préparation. — On précipite une solution de phosphate acide de chaux par l'ammoniaque (AzH^3), en léger excès. On décante, on évapore, en maintenant la liqueur légèrement alcaline, par addition d'ammoniaque.

PHOSPHATE AMMONIACO-SODIQUE ou *sel de phosphore.*

$PO^4H(AzH^4)Na + 4H^2O = 209$

Propriétés.— $S^{15} = 0,16$; $S^{100} = 1$; insoluble dans l'alcool. Par calcination, il donne PO^3Na (métaphosphate de soude).

Préparation. — Dans 50cc d'eau bouillante, on fait dissoudre 50gr. de phosphate neutre de soude ($PO^4HNa^2 + 12H^2O$) et 10gr. de chlorure d'ammonium ($ClAzH^4$). Le sel de phosphore se dépose par refroidissement.

Usage. — On l'emploie, comme fondant, dans les essais au chalumeau.

PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN.

$P^2O^5(AzH^4)^2O,2MgO + 12H^2O$ ou $PO^4Mg.AzH^4 + 6H^2O = 245$

Préparation. — On l'obtient, en poudre cristalline, en mélangeant une solution d'un sel de magnésie additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$), avec une solution de phosphate alcalin. — La calcination le transforme en pyrophosphate $P^2O^7Mg^2$.

PYROPHOSPHATE DE FER.

$(P^2O^7)^3Fe^4 + 9H^2O = 908$

Préparation. — On l'obtient, sous la forme d'un précipité blanc, en versant une solution de pyrophosphate de soude dans une solution d'un sel de sesquioxyde de fer (Fe^2O^3).

Application. — Le pyrophosphate de fer est soluble dans l'ammoniaque. — Le coton mordancé au moyen de cette solution alcaline donnerait, paraît-il, de bonnes nuances pourpres avec la garance et l'alizarine.

PYROPHOSPHATE DE COBALT (*violet de cobalt*).

$P^2O^5, 2CoO$

Préparation. — On le prépare, en mélangeant des solutions de phosphate neutre de sodium PO^4Na^2H et d'un sel de cobalt, et calcinant le précipité rose obtenu de $(PO^4)^2Co^3$. Il est soluble dans les acides minéraux et dans un excès de $P^2O^7Na^4$.

Usage. — On l'emploie, comme couleur violette, dans l'impression.

On fait usage, sous le nom de *bronze de cobalt*, d'un phosphate double de cobalt et d'ammonium.

MÉTAPHOSPHATE DE CHROME ou *vert Arnaudon*.

Préparation. — On mélange intimement, au moyen d'un peu d'eau, 149p. de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$) et 128p. de phosphate d'ammonium $PO^4(AzH^4)^2H$. La masse est desséchée, concassée et chauffée à l'étuve à 180°; on termine par un lavage à l'eau.

TRENTE-SEPTIÈME LEÇON.— Anhydrides arsénieux et arsénique. — Arsénites. — Vert de Scheele. — Vert de Schweinfurt. — Arséniates. — Application de l'arséniate de soude en teinture. — Sulfures d'arsenic: réalgar; orpiment.

ANHYDRIDE ARSÉNIEUX.

$As^2O^3 = 198$

Propriétés. — Poudre blanche, inodore, faible saveur âcre. $D = 3,7$; $E = 220°$; $S = 0,0125$

ANHYDRIDE ARSÉNIQUE.

$As^2O^5 = 230$

Propriétés. — Corps solide blanc, décomposable au rouge vif. — Soluble dans l'eau. — Tribasique.

Préparation. — 1. — Dans un ballon, chauffé au bain-marie, et communiquant avec un orifice d'aspiration, on introduit 50^cc^ d'acide azotique ($Az^2O^5,4H^2O$) de densité 1,25, 5^cc^ d'acide chlorhydrique (ClH) de densité 1,20 et 20^gr.^ d'anhydride arsénieux (As^2O^3). Après cessation de vapeurs rutilantes, on évapore à consistance sirupeuse ; la liqueur se prend à 15° en masse cristalline contenant 24 °/₀ d'eau.

2. — On fait passer un courant de chlore dans de l'eau tenant As^2O^3 en suspension. On évapore et on sèche à 100°.

Usages. — Fabrication de la fuchsine et impression des tissus.

ARSÉNITES.

Les arsénites alcalins sont solubles dans l'eau et s'obtiennent en faisant bouillir As^2O^3 avec une solution de carbonate. Les autres sont insolubles et s'obtiennent par double décomposition.

ARSÉNITE DE CUIVRE OU VERT DE SCHEELE.

AsO^3HCu et $(AsO^3)^2Cu^3$

Préparation. — Poudre d'un vert jaune assez vif qu'on obtient en précipitant une solution bouillante de sulfate de cuivre (SO^4Cu) par une solution d'arsénite de soude (As^2O^3, $2Na^2O$).

ACÉTO-ARSÉNITE DE CUIVRE OU VERT DE SCHWEINFURT.

$(C^2H^3O^2)^2Cu + 3[(AsO^3)^2,Cu]$

Préparation. — Il se prépare en mêlant une dissolution tiède de 4 parties d'anhydride arsénieux (As^2O^3) dans 50 d'eau

avec une dissolution tiède de 5 d'acétate de cuivre ($C^4H^6O^4Cu$) dans 50^{cc} d'eau ; on fait bouillir, quelque temps, en ajoutant de l'acide acétique.

Usage. — Matière colorante d'un beau vert, employée dans la fabrication des papiers peints. Toxique.

ARSÉNIATES.

Les arséniates alcalins sont solubles dans l'eau ; les autres sont insolubles et se préparent par double décomposition.

ARSÉNIATE DE SOUDE.

$As^2O^5, 2Na^2O, H^2O + 24\ H^2O$ ou $AsO^4Na^2H + 12H^2O = 402$

Préparations. — 1. — On verse, dans une solution d'acide arsénique AsO^4H^3, une solution de carbonate de soude (CO^3Na^2), jusqu'à ce que la liqueur devienne alcaline ; on évapore et on fait cristalliser.

2. — On chauffe, au rouge, dans un creuset, un mélange d'azotate de soude (AzO^3Na) et d'anhydride arsénieux (As^2O^3).

Teinture. — L'arséniate acide de soude est employé comme fixateur des mordants dans la teinture et dans l'impression des tissus, mais surtout pour le dégommage. Il sert, en médecine, contre les fièvres intermittentes, contre l'asthme et dans certaines maladies de la peau.

PROTOSULFURE D'ARSENIC OU RÉALGAR.

$AsS = 107$

Propriétés. — Prismes obliques rouges orangé, insolubles dans l'eau.

Préparation. — On fait fondre un mélange de $75^{gr.}$ d'arsenic ou d'anhydride arsénieux (As^2O^3) avec $32^{gr.}$ de soufre.

Le réalgar artificiel est très dangereux, parce qu'il retient toujours de l'anhydride arsénieux.

Feu indien. — Le réalgar entre dans la composition du feu indien dont la lumière est très vive ; 2p réalgar, 7p fleur de soufre et 24p salpêtre. Les vapeurs du feu indien sont toxiques.

TRISULFURE D'ARSENIC OU ORPIMENT.

$$As^2S^3 = 246$$

Préparation. — On fait passer un courant d'acide sulfhydrique (H^2S), dans une solution de As^2O^3 dans l'acide chlorhydrique (ClH).

Usage. — Employé dans la peinture, l'impression des toiles et la composition de pâtes épilatoires.

TRENTE-HUITIÈME LEÇON. — Anhydrides et acides antimonieux et antimonique. — Antimoniate de potasse. — Pyroantimoniate de potasse. — Sulfures d'antimoine. — Sulfoantimoniate de soude. — Kermès minéral. — Soufre doré d'antimoine. — Oxysulfures d'antimoine. — Vermillon d'antimoine. — Antimoniate de plomb ou jaune de Naples. — Jaune d'antimoine.

ACIDE ANTIMONIEUX :

1° Hydraté : $Sb^2O^3, H^2O = 306$
2° Anhydre : $Sb^2O^3 = 288$

Préparations. — 1° hydraté. — On le prépare en versant du chlorure d'antimoine (Cl^3Sb) dans une solution froide de carbonate de soude (CO^3Na^2).

2° anhydre. — *a*) En versant Cl^3Sb dans une solution bouillante de CO^3Na^2, on obtient Sb^2O^3 poudre cristalline blanche.

b) On chauffe de l'antimoine, au rouge, dans un creuset percé latéralement de 2 trous et recouvert d'un creuset semblable dont le fond est également percé. On obtient ainsi des aiguilles brillantes de Sb^2O^3.

ACIDE ANTIMONIQUE.

Sb^2O^5,H^2O ou $SbO^3H = 169$

Propriétés. — Poudre blanche. D = 3,78.

Préparation. — On chauffe, dans un ballon, 25gr. d'antimoine avec 20cc d'acide chlorhydrique (ClH) et 50c d'acide azotique ($Az^2O^5,4H^2O$). On lave, on décante et on filtre. En le calcinant légèrement on obtient Sb^2O^5 anhydre.

ANTIMONIATE DE POTASSE.

$SbO^3K + \frac{5}{2} H^2O = 252$

Préparation. — On projette, par petites portions, dans un creuset incandescent, un mélange de 1 pie d'antimoine et 2 pies d'azotate de potasse (AzO^3K) pulvérisés ; le creuset couvert est maintenu 1 heure à haute température ; la masse refroidie et porphyrisée est lavée à l'eau, jusqu'à cessation d'alcalinité. On fait sécher à l'étuve. Ce sel est « l'antimoine diaphorétique lavé » employé en médecine. Traité par l'eau bouillante, il se dissout partiellement en s'hydratant ; la solution aqueuse ainsi obtenue donne, par évaporation, une masse sirupeuse lentement soluble dans l'eau.

PYRO-ANTIMONIATE DE POTASSE.

$Sb^2O^5,K^2O,H^2O + 7H^2O = 556$

Propriétés. — Sel blanc, peu soluble dans l'eau froide, décomposé par l'eau bouillante. Insoluble dans l'alcool. Récemment dissous, il précipite les sels de soude.

Préparation. — On calcine, dans un creuset, 1 partie d'antimoine avec 4 parties de nitre (AzO^3K) et on fond le produit de la réaction avec son poids de carbonate de potasse (CO^3K^2).

TRISULFURE D'ANTIMOINE OU STIBINE.

$$Sb^2S^3 = 336$$

Propriétés. — Insoluble dans l'eau et l'alcool.

Préparations.— *a*) Anhydre, cristallisé, il présente l'éclat métallique. — On le prépare en chauffant, au rouge, un mélange d'antimoine ou d'anhydride antimonieux (Sb^2O^3) et de soufre.

b) Hydraté. C'est un précipité rouge orangé qu'on obtient par un courant d'acide sulfhydrique (H^2S) dans du trichlorure d'antimoine ($SbCl^3$) ou de l'émétique ($C^4H^4O^6K.SbO + \frac{1}{2} H^2O$). Il est soluble dans l'acide chlorhydrique (ClH) et non dans l'ammoniaque (AzH^3), comme l'est le trisulfure d'arsenic (As^2S^3).

Usage. — On l'emploie en médecine pour préparer divers composés antimoniaux.

PENTASULFURE D'ANTIMOINE.

$$Sb^2S^5 = 400$$

Propriétés. — Corps jaune orangé, insoluble dans l'eau froide, décomposé par l'eau bouillante et par la chaleur en Sb^2S^3 et S.

Préparation. — On dirige un courant d'acide sulfhydrique (H^2S) dans du pentachlorure d'antimoine ($SbCl^5$).

SULFO-ANTIMONIATE DE SOUDE ou *sel de Schlippe.*

$$Sb\,S^4Na^3 + 9H^2O = 479$$

Préparations. — 1. — On triture pendant 1/2 heure, 18 parties de trisulfure d'antimoine ($Sb^2 S^3$), 12 de carbonate de soude desséché (CO^3Na^2), 13 de chaux (CaO) et 3 1/2 de soufre,

puis on abandonne le mélange avec de l'eau, pendant 2 jours, dans un flacon, que l'on agite de temps en temps. On filtre et on concentre par évaporation. Il se dépose des cristaux jaune pâle de sulfoantimoniate.

2. — On fond, dans un creuset, un mélange finement pulvérisé de 10 parties de Sb^2S^3, 60 de CO^3Na^2 sec, 35 de soufre et 8 de charbon de bois. La masse encore chaude est reprise par l'eau et la solution abandonnée à l'évaporation.

$$Sb^2S^5 + 3\,Na^2S = 2\,SbS^4Na^3$$

Usage. — On emploie quelquefois ce corps à la place du kermès.

KERMÈS MINÉRAL.

Propriétés.— Poudre rouge pourpre foncé, légère, inodore et insipide. C'est un mélange d'oxyde et de sulfure d'antimoine Sb^2O^3 et Sb^2S^3 avec un peu d'antimonite de soude (SbO^2Na) et de sulfure de sodium Na^2S.

Préparations. — 1. — On fait bouillir 1 heure, 1 partie de sulfure d'antimoine (Sb^2S^3) pulvérisé, avec 25 p^ies de carbonate de soude cristallisé ($CO^3Na^2 + 10\,H^2O$) et 250 p^ies d'eau, puis on filtre. La liqueur doit être refroidie très lentement ; elle laisse déposer du kermès qu'on recueille et qu'on sèche à l'obscurité. Il est bon de le conserver dans un flacon coloré en vert.

2. — On fond, dans un creuset, 50^gr. de sulfure d'antimoine (Sb^2S^3) pulvérisé avec 30^gr. de carbonate de soude (CO^3Na^2) desséché ; un quart d'heure après la fusion, la masse est coulée sur une plaque froide, pulvérisée et délayée dans l'eau, bouillie 1 heure, en maintenant le volume constant par addition d'eau, et filtrée à chaud. Le kermès se dépose par refroidissement.

SOUFRE DORÉ D'ANTIMOINE.

Préparation. — On verse, peu à peu et en agitant, les liqueurs d'où le kermès s'est déposé par refroidissement, dans l'acide chlorhydrique (ClH) ou sulfurique (SO^4H^2) étendu. Il se produit un précipité qui est un mélange de trisulfure et de pentasulfure d'antimoine Sb^2S^3 et Sb^2S^5 qui étaient dissous dans le sulfure de sodium (Na^2S).

OXYSULFURES D'ANTIMOINE.

Préparation. — On grille à l'air, au rouge sombre, dans un têt à rôtir, 50gr. de sulfure d'antimoine (Sb^2S^3) pulvérisé. La masse est ensuite portée au rouge vif, dans un creuset, puis coulée sur une plaque de tôle. Suivant la durée du grillage, on obtient des substances de composition et d'aspect différents. Le « verre d'antimoine » contient 8 pies de Sb^2O^3 et 1pie Sb^2S^3; il est transparent et d'un rouge hyacinthe. Le « crocus metallorum » (4p Sb^2O^3, 1 Sb^2S^3) est opaque et d'un rouge jaune. Le « foie d'antimoine » (2p Sb^2O^3, 1 Sb^2S^3) est brun foncé, opaque.

CINABRE OU VERMILLON D'ANTIMOINE, *oxysulfure d'antimoine.*

Préparation. — On précipite, à chaud, du trichlorure d'antimoine ($SbCl^3$) par du thiosulfate de soude, en excès ($S^2O^3Na^2 + 5H^2O$).

Usages. — Poudre rouge carmin, inaltérable à l'air, à la lumière et aux émanations sulfureuses, qu'on emploie dans l'aquarelle, la peinture à l'huile, dans la fabrication des toiles et des papiers peints.

ANTIMONIATE DE PLOMB ou *jaune de Naples.*

Préparation. — On fond, dans un creuset, un mélange intime de 1 pie d'émétique ($C^4H^4O^6K$, $SbO + \frac{1}{2} H^2O$), 2 pies d'azotate de plomb (Az^2O^5PbO) exempt de fer et de cuivre, et

4 p^ies de sel marin (ClNa). Après refroidissement, la masse est broyée et épuisée par l'eau qui enlève ClNa en excès ; on peut aviver la couleur par des lavages à l'acide chlorhydrique (ClH).

JAUNE D'ANTIMOINE ou *jaune minéral fin.*

Préparation. — On obtient une matière colorante qui est un mélange d'antimoniate et d'oxychlorure de plomb et de bismuth, en fondant dans un creuset, les substances suivantes préalablement broyées avec soin : 1 p^ie de bismuth, 8 p^ies de sulfure d'antimoine (Sb^2S^3) et 21 p^ies d'azotate de potasse (AzO^3K). Le mélange est ensuite pulvérisé et lavé à l'eau, puis séché et additionné de son poids de litharge (PbO) et d'un dixième du même poids de chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$). On le chauffe à nouveau, d'abord doucement, puis plus fortement.

Usage. — Les jaunes de Naples et d'antimoine sont employés dans la peinture à l'huile.

TRENTE-NEUVIÈME LEÇON. — Acide borique. — Expériences : déshydratation ; combustion de la solution alcoolique ; réduction par le sodium. — Tétraborate de soude ou borax. — Métaborate d'ammoniaque. — Borate de plomb.

Silice ou anhydride silicique. — Silicates de potasse et de soude. Verres ordinaires. — Verres à base de plomb. — Verres colorés. — Email. — Ocres. — Bleu égyptien. — Bleu d'outremer. — Bleu d'azur ou smalt.

ACIDE BORIQUE.

$$B^2O^3,3H^2O \text{ ou } BO^3H^3 = 62$$

Propriétés. — Lamelles incolores ; inodore ; saveur faible.

$$\text{Anhydre} : S^0 = 0{,}011 ; S^{20} = 0{,}0221.$$
$$\text{Hydraté} : S^0 = 0{,}0195 ; S^{20} = 0{,}040.$$

Préparation. — On introduit, dans une capsule, 150^{cc} d'eau et 50$^{gr.}$ borax ; on fait bouillir la solution et on y verse, peu à peu, de l'acide chlorhydrique (ClH), en léger excès, jusqu'à ce qu'un papier de tournesol prenne une couleur rouge pelure d'oignon et non rouge vineux (soit environ 20^{cc}) ou que la liqueur fasse virer au rouge l'hélianthine. On recouvre la capsule et on refroidit. Les cristaux déposés sont lavés, avec l'aide de la trompe, et séchés. Il est bon de les redissoudre et de laisser cristalliser la solution, amenée à la densité 1,043.

Expériences. — 1. — L'acide borique BO^3H^3 devient vitreux, incolore et transparent par la fusion ; il est volatil. — 2. — La solution alcoolique de BO^3H^3 brûle avec une flamme verte, en l'absence des bases. — 3. — 5 parties d'eau, versées sur quatre parties de B^2O^3 anhydre, produisent l'élévation de la température à 100°. — 4. — Réduction de B^2O^3 : dans un très petit creuset de platine ou de fonte, on chauffe, au rouge, un mélange de 25$^{gr.}$ B^2O^3 fondu et 15$^{gr.}$ de sodium, qu'on recouvre de 15$^{gr.}$ de chlorure de sodium (ClNa). La réaction achevée et le creuset refroidi, on y projette de l'eau à distance et avec précaution (il pourrait y rester du sodium non altéré). La masse est lavée avec de l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique (ClH), puis à l'eau pure et on recueille du bore amorphe sur le filtre. — Le bore absorbe l'azote au rouge sombre ; il s'enflamme avec une vive lumière dans le chlorate de potasse fondu (ClO^3K) et dans l'acide azotique ($Az^2O^5.H^2O$) bouillant.

Borates. — Les borates se préparent en traitant par l'acide borique un oxyde ou un carbonate en solution aqueuse, ou bien, en calcinant un sel à acide volatil, avec l'acide borique. Les borates insolubles peuvent s'obtenir par double décomposition ; ceux de manganèse et de zinc sont employés comme siccatifs.

TÉTRABORATE DE SOUDE OU BORAX.

$$2B^2O^3,Na^2O \text{ ou } B^4O^7N^2 + 10H^2O = 382.$$

Propriétés. — Se trouve sous deux états d'hydratation, avec $9H^2O$ par cristallisation à la température ordinaire, avec

$4H^2O$ par cristallisation octaédrique au-dessus de 60°. — Antiseptique. — Dissout les oxydes métalliques.

$D = 1,72$; $S^{10} = 0,046$. Peu soluble dans l'alcool.

Préparation. — Dans une solution chauffée de 50 gr. de carbonate de soude ($CO^3Na^2 + 10H^2O$) dans 80 d'eau, on ajoute, peu à peu, 48 gr. d'acide borique. La liqueur éclaircie est concentrée à 1,26 bouillant.

Applications. — Le borax fondu, ou verre de borax, est employé pour caractériser les métaux. On se sert encore du borax pour les soudures, à cause de sa propriété de dissoudre les oxydes. On en fait usage dans la fabrication de certaines espèces de verres, pour la peinture sur porcelaine et le vernissage des poteries. On l'emploie en médecine, comme antiseptique. On l'a proposé, pour la fixation des mordants minéraux, en teinture et en impression.

MÉTABORATE D'AMMONIAQUE.

$$B^2O^3,(AzH^4)^2O + 4H^2O \text{ ou } BO^2AzH^4 + 2H^2O = 97.$$

Préparation. — On dissout BO^3H^3 dans une solution d'ammoniaque (AzH^3) à 50°. Le sel cristallise par évaporation de la liqueur. On connaît encore d'autres borates d'ammoniaque les bi, quadri et sexborates.

Applications. — On se sert des borates d'ammoniaque pour rendre les tissus incombustibles.

BORATES DE PLOMB.

Préparation. — Ils se préparent en précipitant une solution bouillante d'azotate de plomb (Az^2O^5,PbO) par un excès de borax. — Leur composition varie suivant la température et la dilution.

SILICE OU ANHYDRIDE SILICIQUE.

$SiO^2 = 60$

Propriétés. — Anhydre, cristallisé, constitue le quartz. — Raye le verre. D = 2,6. — Amorphe, poudre blanche, insoluble.

Fond au chalumeau oxyhydrique.

Préparation. — On verse de l'acide chlorhydrique (ClH) dans une solution aqueuse de silicate basique de soude. On obtient un précipité gélatineux, qu'on lave et qu'on sèche $3SiO^2,2H^2O$. Calciné au rouge, il perd son eau.

Solution de silice. — On introduit, dans un dialyseur, une solution étendue de silicate de soude, additionnée d'un léger excès d'acide chlorhydrique (ClH); ClH et le chlorure de sodium (ClNa) formé passent au travers de la membrane ; la solution de SiO^2 peut être concentrée, par évaporation, dans un ballon, à l'abri de l'air. Elle se coagule, immédiatement, par addition d'une solution très diluée de carbonate de soude (CO^3Na^2).

SILICATES DE POTASSE.

Il existe plusieurs silicates de potasse ; les silicates avec excès de bases sont solubles ; les silicates, avec excès de silice, comme le cristal, le verre, sont insolubles.

VERRE SOLUBLE.

$K^2O, 4SiO^2$.

Préparation. — On maintient en fusion, dans un creuset, pendant 6 heures, un mélange de 10 p^ies^ carbonate de potasse (CO^3K^2), 15 p^ies^ quartz pulvérisé et 1 p^ie^ charbon.

L'eau bouillante le dissout lentement.

Applications. — On l'emploie, pour empêcher la propagation des incendies, pour la conservation des pierres tendres (silicatisation), pour remplacer l'huile dans la peinture.

SILICATE DE SOUDE.

Préparations. — 1. — On maintient en fusion, pendant quelques heures, un mélange de 100 p^ies sable fin avec 60 de sulfate de soude (SO^4Na^2) desséché et 20 de charbon.

2. — On dissout de la silice hydratée, dans une lessive de soude chaude.

La silice et les silicates possèdent, comme l'acide borique et les borates, la propriété de dissoudre les oxydes.

VERRES.

On distingue quatre espèces de verres : 1° le verre soluble composé de silicates alcalins ; 2° les verres ordinaires, qui sont des mélanges de silicates de potasse ou de soude et de silicate de chaux ; 3° les verres à base de plomb, mélanges de silicates alcalins et de silicate de plomb ; 4° les verres colorés.

VERRES ORDINAIRES.

Verre à vitre. — On le prépare, en fondant 100 parties de sable fin, 35 de carbonate de soude (CO^3Na^2) purifié et calciné et 35 de craie (CO^3Ca). On peut remplacer CO^3Na^2 par un mélange de sulfate de soude (SO^4Na^2) et de charbon.

Verre à bouteilles. — On fond 100 parties de sable, 10 de sulfate de soude (SO^4Na^2), 8 de craie (CO^3Ca) et 6 de charbon.

Verre de Bohême. — Le mélange est composé de 100 p^ies sable blanc ou quartz, 32 p^ies carbonate de potasse (CO^3K^2), 18 p^ies de chaux éteinte.

Crown-glass. — Pour 100 sable on emploie 42,7 p^ies de CO^3K^2, 2,2 p^ies d'azotate de potasse (AzO^3K) et 21,7 p^ies de chaux éteinte.

VERRES A BASE DE PLOMB.

Cristal. — On l'obtient, en fondant un mélange de 30 p^ies sable fin lavé et calciné, 20 minium (Pb^3O^4), 10 CO^3K^2 ; on ajoute un peu de peroxyde de manganèse (MnO^2) ou d'anhydride arsénieux (As^2O^3), pour décolorer.

Flint-glass. — Le mélange comprend 30 p^ies^ de sable, 30 p^ies^ de minium (Pb^3O^4) et 10 p^ies^ de CO^3K^2.

Strass incolore pour la fabrication des pierres précieuses fausses. — On fond 100 p^ies^ de cristal pulvérisé, 155 de minium (Pb^3O^4), 53 de potasse caustique très pure (KHO), 7 de borax calciné ($B^4O^7Na^2$) et 0,3 d'anhydride arsénieux (As^2O^3).

Emeraude. — On fond les matières suivantes, finement pulvérisées et intimement mélangées: 100p^ies^ de strass, 8 d'oxyde de cuivre (CuO) et 0 p^ie^ 2 d'oxyde de chrome (Cr^2O^3). — La masse est chauffée graduellement; l'opération terminée, on la laisse refroidir lentement.

VERRES COLORÉS.

Bleu verdâtre. — On ajoute au mélange 1 à 3 pour $^0/_0$ d'oxyde de cobalt (CoO).

Violet. — On ajoute 2 à 7 $^0/_0$ de bioxyde de manganèse (MnO^2) et 1 $^0/_0$ de CoO.

Bleu céleste. — On l'obtient avec 1 $^0/_0$ d'oxyde de cuivre (CuO), si le verre est très alcalin; s'il est au contraire très siliceux, on obtient une couleur verte.

Le *bleu* s'obtient encore au moyen de l'oxyde de cobalt (CoO^3), ou de l'azotite de potasse et de cobalt.

Vert jaunâtre. — Cette coloration est produite par 2 ou 3 dix-millièmes de sesquioxyde de chrome (Cr^2O^3).

Jaune. — L'addition de 4 à 5 $^0/_0$ d'oxysulfure d'antimoine (verre d'antimoine) et de 1 millième de pourpre de Cassius donne le jaune topaze.

Jaune serin. — S'obtient par l'oxyde d'uranium.

Rouge pourpre. — Cette coloration est donnée par le sous-oxyde de cuivre (Cu^2O).

Rose. — On emploie le pourpre de Cassius.

EMAIL.

Composition vitreuse, fusible, destinée à recouvrir la poterie ou les métaux.— On l'obtient, en ajoutant au cristal du bioxyde d'étain (SnO^2), ou du chlorure d'argent ($ClAg$), ou du phosphate de calcium $(PO^4)^2Ca^3$.

OCRES.

Argiles (silicates d'alumine hydratés), très ferrugineuses, qu'on emploie en peinture et dans la fabrication des papiers peints. Les ocres jaunes deviennent rouges par la calcination; cette calcination s'opère sur des plaques métalliques chauffées au rouge; la masse est refroidie brusquement par immersion dans l'eau. Par la lévigation, on sépare des poudres à divers degrés de ténuité.

Les terres d'Ombre et de Sienne, d'une couleur brune contiennent, en plus, des hydrates de manganèse.

BLEU ÉGYPTIEN.

Silicate double de cuivre et de calcium $(SiO^3)^2CaCu$.

Préparation. — On fond un mélange de 100 parties de sable blanc, 8p 5 de carbonate de soude desséché (CO^3Na^2), 21p d'oxyde de cuivre (CuO) et 35p de craie (CO^3Ca).

BLEU D'OUTREMER.

Silicate d'alumine et de soude, combiné à du sulfure de sodium, et contenant des traces de soufre libre et souvent de fer.

Préparation. — On remplit un creuset, sans tasser, des substances suivantes, pulvérisées, bien desséchées et mélangées avec soin : 100gr. kaolin (anglais), silicate d'alumine hydraté presque pur, 55gr. carbonate de soude (CO^3Na^2), 40gr. sulfate

de soude (SO^4Na^2), 50gr. soufre, 25 charbon de bois. On chauffe doucement à 250°, pendant 12 heures ; on élève ensuite la température lentement, jusqu'au rouge blanc, qu'on maintient pendant 48 heures ; puis on laisse refroidir le creuset, très lentement, sans le découvrir.

On obtient ainsi le vert qu'on lave à grande eau bouillante, en agitant énergiquement, et qu'on sèche.

Pour le transformer en bleu, on l'additionne, de 10 °/₀ de son poids, de soufre et on le grille, dans un courant d'air ménagé, entre le rouge obscur et le rouge cerise, en agitant constamment.

Usages. — Le bleu d'outremer est employé dans la peinture à l'huile, dans l'impression sur tissus, la fabrication des papiers peints, l'azurage du linge.

BLEU D'AZUR OU SMALT.

Silicate double de potasse et de cobalt.

Préparation.—On fond, au rouge blanc, dans un creuset, un mélange, à parties égales, d'anhydride arsénieux et de safre ou protoxyde de cobalt impur provenant du grillage des minerais de cobalt, après y avoir ajouté une certaine quantité de silicate de potasse ou verre à base de potasse. La masse se sépare en deux couches, la couche inférieure est composée principalement d'arséniure impur de nickel, la couche supérieure est un silicate double de potasse et de cobalt. On la projette dans l'eau froide avant qu'elle ne soit solidifiée ; on la pulvérise et on la soumet à la lévigation.

Usage. — Le smalt est employé dans la peinture sur porcelaine.

QUARANTIÈME LEÇON. — Oxyde de carbone. — Expériences : combustion ; absorption par le sous-chlorure de cuivre ; réduction des oxydes. — Oxychlorure de carbone ou gaz phosgène.
Anhydride carbonique. — Eau de Seltz. — Expériences : gaz incombustible et non comburant ; densité : siphonage ; bulles de savon élastiques. — Eau de chaux troublée. Résidu : chlorure de calcium.

OXYDE DE CARBONE.

$$CO = 28$$

Propriétés. — Gaz incolore, inodore, insipide. D = 0,967 ; P = 1,250 ; $S^0 = 0{,}035$; très toxique. t = —140° ; ω = 35^{at}.

Préparations. — 1. — On chauffe, dans un ballon de 200^{cc}, un mélange de $20^{gr.}$ d'acide oxalique ($C^2O^4H^2$) ou $15^{gr.}$ de ferrocyanure de potassium ($C^6Az^6FeK^4$) et 70^{cc} d'acide sulfurique (SO^4H^2) ; le gaz se rend dans un laveur à soude caustique (NaHO) et se recueille sur l'eau.

$$C^2O^4H^2 = CO^2 + CO + H^2O.$$
$$C^6Az^6FeK^4 + 6SO^4H^2 + 6H^2O = SO^4Fe + 2SO^4K^2 + 3SO^4(AzH^4)^2 + 6CO.$$

2. — On chauffe, à 120°-130°, de l'acide oxalique non déshydraté ; on obtient un mélange de 6 vol. CO^2 et 5 vol CO. Le gaz se rend dans un laveur à soude caustique, qui absorbe CO^2.

3. — On fait passer un courant d'anhydride carbonique (CO^2) dans un tube en grès, contenant du charbon de bois porté au rouge, à la suite duquel on a adapté un laveur à soude caustique (NaHO).

4. — On remplace, dans l'appareil ci-dessus, le courant de CO^2, par un courant lent de vapeur d'eau (*gaz à l'eau*).

5. — On obtient encore CO par la réduction des oxydes difficilement réductibles, chauffés avec du charbon ; par la réduction des carbonates, en présence du charbon, (ex. 5 p^ies marbre, 1 p^ie charbon de bois).

$$ZnO + C = Zn + CO \; ; \quad CO^3Ca + C = CaO + 2CO$$

Expériences. — 1. — CO brûle avec une flamme bleue ; il n'est pas comburant ; 2. — Il est absorbé par une solution de sous-chlorure de cuivre (CuCl) dans l'ammoniaque (AzH^3), l'acide chlorhydrique (ClH) ou les chlorures alcalins ; 3. —Réduction: un courant de CO sec est dirigé sur de l'oxyde de cuivre (CuO) chauffé : $CuO + CO = Cu + CO^2$; 4. — Sous l'influence de la lumière solaire, CO se combine, à volumes égaux, avec le chlore, pour donner $COCl^2$, *gaz phosgène* ; 5. — Un courant d'oxyde de carbone pur, dirigé sur du potassium à 80°, s'y combine en formant une substance cristalline grise COK^2, puis une substance rouge COK.

ANHYDRIDE CARBONIQUE (*Acide carbonique anhydre*).

$$CO^2 = 40$$

Propriétés. — Gaz incolore. — Odeur piquante. — Saveur aigrelette.

$$D = 1.529 \; ; \; P = 1.977 \; ; \; S^0 = 1.798$$

$$S^{15} = 1.002 \; ; \; t = 31^\circ \; ; \; \omega = 77.$$

Liquéfié, bout à — 99° ; d = 0,947.

Préparation ordinaire. — Dans un flacon de 1 litre, muni d'un tube de sûreté à entonnoir et d'un tube à dégagement se rendant sur l'eau, on introduit 100^gr. de marbre concassé et 300^cc d'eau. On verse, peu à peu, de l'acide chlorhydrique (ClH) par le tube à entonnoir, de façon à obtenir un dégagement régulier de gaz. $CO^3Ca + 2ClH = Cl^2Ca + H^2O + CO^2$.

Autres procédés. — 1. On obtient encore CO^2, dans la préparation de CO au moyen de l'acide oxalique ($C^2O^4H^2$), en absorbant CO par le sous-chlorure de cuivre, en solution ammoniacale ou chlorhydrique.

2. — Un mélange d'acide oxalique ($C^2O^4H^2$) et de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$), additionné d'un peu d'eau dégage CO^2, (CO produit par $C^2O^4H^2$ est oxydé par $Cr^2O^7K^2$ et donne CO^2).

3. — On chauffe du bicarbonate de soude (CO^3NaH), au rouge sombre, dans une cornue en verre vert.

4. — On chauffe à 1300°, du carbonate de chaux (CO^3Ca), dans une cornue en grès.

5. — *Dissolution de CO^2 ou eau de Seltz.* On mélange, dans un flacon, 21 grammes de bicarbonate de soude (CO^3NaH) et 19 d'acide tartrique ou mieux d'acide citrique; un excès de ce dernier acide ne présentant aucun inconvénient. Le mélange réagit, avec dégagement de CO^2, par addition d'eau, et le bouchon est projeté à distance.

6. — On obtient encore CO^2 par l'action de la chaleur sur les carbonates ou par la réduction des oxydes, facilement réductibles, au moyen du charbon : $2CuO + C = 2Cu + CO^2$.

Expériences. — 1. — Gaz incombustible et non comburant ; 2. — Densité : *a*) on superpose deux éprouvettes, les orifices en regard ; l'une pleine de CO^2 au-dessus, l'autre pleine d'air au-dessous ; on constate l'écoulement de CO^2 dans l'éprouvette inférieure, par l'extinction d'une allumette. — *b*) En versant, CO^2 sur une bougie allumée, elle s'éteint. — *c*) Siphonage de CO^2, à la façon d'un liquide ; on peut rendre visible l'écoulement en introduisant de la fumée, produite, par exemple, au moyen du mélange (AzH^3 et ClH) dans le flacon. — *d*) Des bulles de savon, pleines d'air, flottent sur une atmosphère de CO^2 ; 3. — CO^2 trouble l'eau de chaux.

4. — Un courant de CO^2 sec est dirigé sur du potassium fondu ; il se forme CO^3K^2 et un dépôt de charbon.

$$3\,CO^2 + 2\,K^2 = 2CO^3K^2 + C$$

OXYCHLORURE DE CARBONE ou *chlorure de carbonyle ou gaz phosgène.*

$$COCl^2 = 89$$

Propriétés. — Liquide fluide, mobile, incolore, d'une odeur forte et irritante. — Employé dans la synthèse organique.

$$D = 3.43 ; \quad E = 8^o.$$

Préparation. — On chauffe, au bain-marie, dans un ballon muni d'un tube à dégagement se rendant sur la cuve à mercure, un mélange de 66cc SO^4H^2, 15gr. de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$) et 4cc de chloroforme ($CHCl^3$).

$$4\,CHCl^3 + 3\,O^2 = 4\,COCl^2 + 2\,H^2O + 2\,Cl^2.$$

On élimine le chlore, par agitation avec le mercure.

Résidu.

CHLORURE DE CALCIUM.

$$Cl^2Ca + 6\,H^2O = 219$$

Propriétés. — Anhydre : $D = 2{,}21$; $S^0 = 0{,}5$; $S^{40} = 1{,}1$. Cristallisé : $D = 1{,}65$; perd 6 H^2O à 200°.

Préparation. — Le résidu de la préparation de CO^2, non décanté, et contenant du marbre non dissous est additionné de quelques grammes d'hypochlorite de calcium (Cl^2O^2Ca). On le porte à l'ébullition, pendant quelques instants, dans une capsule, puis on filtre et on évapore à 1.40 bouillant. Si l'on se propose d'obtenir le sel anhydre, on peut évaporer jusqu'à solidification de la masse.

QUARANTE-ET-UNIÈME LEÇON. — Carbonate de potasse. — Carbonate de soude ; procédés Leblanc et à l'ammoniaque. — Sesquicarbonates et bicarbonates de soude et d'ammoniaque. — Hydrocarbonate de magnésie. — Carbonate de zinc. — Carbonates de cuivre : malachite, azurite. — Carbonate de manganèse. — Carbonate de plomb : céruse (procédé de Clichy).

CARBONATE DE POTASSE.

$$CO^3K^2 = 138$$

Propriétés. — Incolore. — Déliquescent. $S^0 = 0,89$.

Préparation. — On calcine, dans un creuset couvert, de l'oxalate de potasse ; la masse est reprise par l'eau, filtrée et évaporée à siccité.

CARBONATE DE SOUDE.

$$CO^3Na^2 = 106 ; CO^3Na^2 + 10H^2O = 286$$

Propriétés. — Existe anhydre ou cristallisé avec $10H^2O$ ou $7 H^2O$. — Le sel de soude ordinaire (cristaux de soude) est $CO^3Na^2 + 10 H^2O$. — Solubilité : 1° anhydre : $S^{15} = 0,15$; $S^{100} = 0,48$; insoluble dans l'alcool.—2° sel de soude ordinaire, $S^0 = 0,21$; $S^{30} = 2,74$.

Préparation. — 1. — On chauffe, au rouge blanc, pendant 1 heure, dans un creuset couvert, un mélange intime et pulvérulent de 100gr. de sulfate de soude desséché (SO^4Na^2), 100gr. de craie (CO^3Ca), 50gr. de charbon de bois, en agitant, de temps en temps, avec une tige de fer :

$$SO^4 Na^2 + 4C = Na^2S + 4 CO$$
$$CO^3Ca + Na^2S = CO^3Na^2 + CaS ; CO^3Ca = CO^2 + CaO.$$

La masse, refroidie et pulvérisée, est traitée par l'eau, décantée, évaporée à siccité et calcinée. On reprend par l'eau le résidu et on concentre la solution à 1, 28 bouillant.

2. — Une solution de 35gr. de chlorure de sodium (ClNa) dans 100 d'eau est introduite dans une éprouvette, plongeant dans l'eau tiède à 25°. On y fait arriver, simultanément, un courant d'ammoniaque et de gaz carbonique (CO^2). Il se précipite des petits cristaux de CO^3NaH ; ces cristaux, desséchés et légèrement calcinés, donnent du carbonate de soude (CO^3Na^2).
$ClNa + AzH^3 + CO^2 + H^2O = CO^3NaH + ClAzH^4$.

Applications. — Le carbonate de soude sert dans la fabrication du verre, du savon, de la soude caustique, dans le blanchiment et dans le blanchissage.

SESQUICARBONATE DE SOUDE (*natron*).

$$2Na^2O,H^2O,3CO^2 + 3H^2O$$

Préparation. — On mélange des solutions de 100gr. $CO^3Na^2 + 10H^2O$ et 34gr. bicarbonate de soude (CO^3NaH) ; on concentre et on laisse cristalliser.

BICARBONATE DE SOUDE.

$$CO^3NaH = 84$$

Préparation. — On fait passer un courant de gaz carbonique (CO^2) dans une solution concentrée de $CO^3Na^2 + 10H^2O$ (soit de 40gr. de sel de soude dissous dans 100cc d'eau).

SESQUICARBONATE D'AMMONIAQUE.

$$(CO^3)^3 (AzH^4)^4H^2 + 2H^2O$$

Propriétés. — Altérable à l'air. — Saveur caustique, odeur ammoniacale.

Préparation. — On distille, dans une cornue en verre vert de 250cc, à laquelle est adaptée une allonge et un ballon, à long col, refroidi, un mélange de 50gr. carbonate de chaux (CO^3Ca) et 50gr. chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$) ou sulfate d'ammoniaque [$SO^4(AzH^4)^2$].

Usages. — Sous le nom de sel volatil d'Angleterre, on l'emploie en médecine et dans la fabrication de certaines pâtisseries.

BICARBONATE D'AMMONIAQUE.

$(AzH^4)^2O, H^2O, 2CO^2$ ou $CO^3 AzH^4H = 79$

Préparation. — On dirige un courant de gaz carbonique (CO^2) dans une solution concentrée d'ammoniaque (AzH^3). Le sel se précipite.

HYDROCARBONATE DE MAGNÉSIE.

$3CO^3Mg, Mg(OH)^2 + 3H^2O$

Propriétés. — Magnésie blanche des pharmaciens. — Substance blanche, très légère, insipide, facilement soluble dans les acides. — S (eau) = 1/2500. — La composition de ce produit est variable.

Préparation. — On verse une solution de 100gr. carbonate de soude ($CO^3Na^2, 10H^2O$) avec 250cc d'eau, dans une solution bouillante de 50gr. sulfate de magnésie (SO^4Mg) avec 100cc d'eau. La liqueur est filtrée et le précipité recueilli et séché.

CARBONATE DE ZINC.

$CO^3Zn + H^2O = 143$

Propriétés. — $S^{15} = 0,00005$. Insoluble dans l'eau bouillante et l'alcool.

Préparation.—On abandonne, à l'air, une solution d'oxyde de zinc (ZnO) dans la potasse (KHO) ou la soude caustique ($NaHO$); elle absorbe CO^2 et laisse déposer des cristaux. On opère plus rapidement, en dirigeant un courant de gaz carbonique (CO^2) dans cette solution.

CARBONATES DE CUIVRE.

MALACHITE.

$$CO^3Cu + CuO,H^2O = 220$$

Préparation. — Se prépare artificiellement, sous le nom de vert minéral, en versant une solution de sel de soude $CO^3Na^2 + 10H^2O$ dans une solution chaude de sulfate de cuivre ($SO^4Cu + 5H^2O$). Le précipité bleuâtre volumineux devient vert, en chauffant la liqueur qui le tient en suspension. On l'emploie en peinture.

AZURITE.

$$2CO^3Cu + CuO, H^2O = 343$$

Préparation. — On peut l'obtenir, en laissant en contact en vase clos, une solution d'azotate de cuivre avec de la craie. Il se forme d'abord de l'azotate tribasique, qui se transforme, à la longue, en azurite.

CARBONATE DE MANGANÈSE.

$$CO^3Mn = 115$$

Préparation.— CO^3Mn se précipite, en traitant le chlorure de manganèse (Cl^2Mn) par le sel de soude (CO^3Na^2) + $10H^2O$).

CARBONATE DE PLOMB.

$$CO^3Pb = 267$$

Céruse. — La céruse est un mélange de CO^3Pb et de PbO, H^2O, c'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau. D = 6,5.

Préparation. (*Procédé de Clichy*). — On dirige un courant de gaz carbonique (CO^2), lavé à l'eau, dans une solution d'acétate basique de plomb de densité 1.14, obtenue en traitant un excès de litharge par du vinaigre de bois rectifié. Le courant est prolongé jusqu'à ce que CO^2 ne précipite plus. On filtre et on recueille la céruse.

La solution contient alors de l'acétate neutre ; en la chauffant à 100° avec de la litharge (7 %), on régénère l'acétate basique et elle peut servir à une nouvelle opération.

Dans l'industrie, ce procédé théoriquement le plus rationnel, n'est plus employé ; on prépare généralement la céruse par la méthode hollandaise.

QUARANTE-DEUXIÈME LEÇON. — Sulfure de carbone. — Purification. — Expériences : congélation de l'eau : grande densité et diffusion des vapeurs ; mélange détonant avec l'air ; dissolution du soufre, du phosphore et de l'iode ; inflammation par l'acide permanganique. — Applications.

Anhydride sulfocarbonique. — Oxysulfure de carbone. — Sulfocarbonates de potasse et d'ammoniaque.

SULFURE DE CARBONE.

$$CS^2 = 76$$

Propriétés. — Liquide incolore ; odeur fétide ; très mobile.

$$D = 1,293 ; \ F = -110° ; \ E = 46° ; \ d\,(\textit{vapeur}) = 2,645$$

$$t = 273° ; \ \omega = 77,9.$$

Décomposable par la chaleur et les rayons solaires.

Préparation. — Un tube en grès, plein de charbon de bois et chauffé au rouge, est placé dans une position légèrement incliné par rapport à l'horizontale ; il est relié, par l'intermédiaire d'une allonge bien ajustée, à un ballon tubulé muni d'un réfrigérant de Liebig.

On introduit, de 2 en 2 minutes, un morceau de soufre par l'extrémité extérieure du tube, non chauffé sur une longueur de 20^{ct}, et on rebouche aussitôt.

On peut aussi faire usage d'une cornue en grès, tubulée, à la suite de laquelle sont adaptés, une allonge, un réfrigérant de Liebig et un ballon à long col plongeant dans l'eau. A la tubulure de la cornue, on ajuste un tube en porcelaine, fermé en haut, pour l'introduction du soufre.

Purification. — Le sulfure de carbone peut être purifié par distillation. Pour lui enlever son odeur désagréable, on l'additionne d'une petite quantité de brome (1%) et après quelques heures de contact, on se débarrasse de l'excès de ce réactif, par le cuivre.

Expériences. — 1 — Congélation de l'eau. — L'eau à congeler est contenue dans un tube à essais qui plonge dans une éprouvette de CS^2, dont on active l'évaporation par un courant d'air.

2. — Filtré à l'air humide, il donne un hydrate $2CS^2 + 3H^2O$.

3. — Un mélange de vapeurs de CS^2 et d'air prend feu, au contact d'une baguette de verre chauffée à 250° ; la diffusion de cette vapeur lourde peut être constatée par inflammation à l'extrémité d'un plan incliné, au sommet duquel, se trouve un récipient de CS^2.

4. — Mélange détonant. — Dans un flacon de 200^{cc} enveloppé d'un linge, on introduit quelques grammes de CS^2 ; on agite et on approche d'une flamme.

5. — Inflammation de CS^2 par une goutte de Mn^2O^7.

6. — Le soufre, le phosphore, l'iode, le caoutchouc, les matières grasses se dissolvent aisément dans CS^2.

Application. — CS^2 est employé pour débarrasser le phosphore rouge du phosphore ordinaire, pour la vulcanisation du caoutchouc, dans la fabrication des sulfocarbonates et pour l'extraction des corps gras.

ANHYDRIDE SULFOCARBONIQUE.

$CS^2, H^2S = 110$

Préparation. — En traitant les sulfocarbonates alcalins par l'acide chlorhydrique (ClH), puis par l'eau, on obtient un liquide huileux, rouge brun, facilement décomposable en CS^2 et H^2S.

OXYSULFURE DE CARBONE.

$CSO = 60$

Propriétés. — Gaz incolore. — D = 2,1046 ; S = 1. La dissolution a une saveur sucrée, puis sulfureuse. — Odeur piquante particulière, et rappelant en même temps CS^2. — Combustible : $CSO + 3O = CO^2 + SO^2$.

Préparation. — Dans un récipient maintenu à 0°, contenant 50cc d'acide sulfurique (SO^4H^2) et 20cc d'eau, on introduit du sulfocyanure de potassium (CSAzK), tant que la masse reste liquide : $CSAzK + H^2O = CSO + AzH^3$. Le gaz CSO est recueilli sur l'eau, ou mieux sur le mercure.

On peut le purifier et le dessécher, en lui faisant traverser un premier tube contenant du coton imprégné d'oxyde de mercure humide, un deuxième contenant des fragments de caoutchouc non vulcanisé, et un troisième contenant du chlorure de calcium (Cl^2Ca).

Sulfocarbonates.

Les sulfocarbonates alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau, les autres sont insolubles. Les sulfocarbonates alcalins sont jaunes ; leurs solutions concentrées sont assez stables ; étendues, elles se décomposent lentement.

SULFOCARBONATE DE POTASSE.

$$CS^2, K^2S = 186.$$

Préparation. — On chauffe, au bain-marie à 50°, un flacon bouché, très résistant, contenant du sulfure de carbone (CS^2) et une solution concentrée de sulfure de potassium (K^2S). On agite, on laisse déposer et on enlève CS^2 en excès par décantation.

SULFOCARBONATE D'AMMONIAQUE.

$$CS^2, (AzH^4)^2 S = 144.$$

Préparation. — Dans une éprouvette **contenant** 100cc d'alcool à 90°, on dirige un courant de gaz ammoniac (AzH^3) bien sec, produit par 30gr. chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$) et 60gr. de chaux (CaO), puis on ajoute, au liquide, 12cc de sulfure de carbone (CS^2) et on met le tout dans un flacon bien bouché, abandonné à une température de 12°. Il se forme pendant la première heure une cristallisation de $CS^2, (AzH^4)^2S$. Ce sel rougit à l'air; il est soluble dans l'eau et fournit des précipités colorés instables avec les sels de cuivre, de plomb et le bichlorure de mercure.

$$2\,CS^2 + 4\,AzH^3 = CAzSAzH^4 + CS^3\,(AzH^4)^2$$

Les cristaux de sulfocarbonate d'ammoniaque, abandonnés dans la liqueur ou repris par l'alcool, se transforment, en 30 à 40 heures, en cristaux de disulfocarbamate d'ammoniaque.

$$\begin{matrix} AzH.\,AzH^4.\,CS \\ AzH.\,AzH^4.\,CS \end{matrix} > S.$$

VII. — COMPOSÉS AZOTÉS.

QUARANTE-TROISIÈME LEÇON. — Cyanogène. — Acide cyanhydrique. — Cyanure de potassium. — Cyanures d'argent et de mercure. — Ferro et ferricyanure de potassium. — Poudre blanche.

CYANOGÈNE.

$$CAz = 26$$

Propriétés. — Gaz incolore, odeur d'amandes amères.

Brûle avec une flamme pourpre violacée. — Liquide à — 20°,7.

$$D = 1.806 ; P = 2.335 ; S^{10} = 4,5$$

Préparation. — On chauffe, dans une petite cornue de 30cc, ou dans un tube ou verre vert, 10gr de cyanure de mercure ($C^2 Az^2 Hg$), préalablement desséché à l'étuve à 100°. Le gaz se recueille sur le mercure. Il reste, dans la cornue, un isomère solide du cyanogène, le *paracyanogène*, en quantité d'autant plus considérable, qu'on a moins élevé la température.

ACIDE CYANHYDRIQUE.

$$CAzH = 27$$

Propriétés. — Liquide incolore, odeur d'amandes amères. D=0,65; F= —13.8; E=26°. Brûle avec une flamme d'un blanc bleuâtre. — Très soluble dans l'eau ; la solution à 5 °/₀ a la densité 0,9919 ; à 10 °/₀, 0,9781 ; à 16 °/₀, 0,9570. — Poison très violent.

Préparation. — Dans un ballon de 250cc, communiquant avec un réfrigérant de Liebig, on chauffe doucement un mélange de 50gr. de ferrocyanure de potassium ($C^6 Az^6 FeK^4$), 25cc d'acide sulfurique ($SO^4 H^2$) et 75cc d'eau. Les vapeurs sont condensées dans un flacon refroidi.

$$(CAz)^6 Fe K^4 + 3SO^4H^2 = SO^4Fe + 2 SO^4 K^2 + 6 CAzH$$

Cyanures.

Les cyanures alcalins et ceux de calcium, de baryum, de strontium et de mercure sont solubles ; les autres sont insolubles et s'obtiennent par double décomposition.

CYANURE DE POTASSIUM.

$$CAzK = 65$$

Propriétés. — Cristallise en cubes ou en octaèdres. D = 1,52; déliquescent ; S (alcool) = 0,012. — Réducteur. Très toxique.

Préparation.—1. — On dirige, un courant d'acide cyanhydrique (CAzH), dans une solution alcoolique de potasse (KHO).

2. — On chauffe, au rouge sombre, dans un petit creuset couvert, en fer, 50gr. de ferrocyanure de potassium ($C^6Az^6FeK^4$) préalablement bien desséché, auquel il est utile d'ajouter 20 gr. de carbonate de potasse (CO^3K^2) et 10 gr. de charbon de bois.

La masse pulvérisée est épuisée par l'alcool bouillant, à 60 °/₀, qui dissout un peu CAzK ; la solution est filtrée et abandonnée à la cristallisation.

$$C^6Az^6FeK^4 + CO^3K^2 = CO^2 + 6\,CAzK + FeO$$

CYANURE D'ARGENT.

$$CAzAg = 134$$

Préparation. — Le cyanure d'argent est le précipité obtenu en traitant l'azotate d'argent (AzO^3Ag) par l'acide cyanhydrique (CAzH) ou le cyanure de potassium (CAzK). Ce précipité est soluble dans l'ammoniaque et dans les cyanures alcalins, avec lesquels il forme des cyanures doubles servant en galvanoplastie.

CYANURE DE MERCURE.

$$(CAz)^2 Hg = 252$$

Propriétés. — Cristallise en prismes à base carrée. $S^{15} = 0,12$; $S^{100} = 0,53$. Soluble dans l'alcool et la glycérine. — Poison violent.

Préparation. — On fait bouillir, dans une capsule de porcelaine, un mélange de 30 gr. bleu de Prusse ($C^{18}Az^{18}Fe^7$), 20 gr. d'oxyde de mercure (HgO) et 200 cc d'eau, jusqu'à ce que la masse prenne une teinte brune. On filtre, on concentre à 1,16 bouillant et on laisse cristalliser.

FERROCYANURE DE POTASSIUM.

$$(CAz)^6 FeK^4 + 3H^2O = 422$$

Propriétés. — Cristaux jaune citron qui perdent $3H^2O$ à 100° ; D = 1,83.

$$S^{15} = 0,26 ; S^{100} = 0,50$$

Insoluble dans l'alcool.

Préparation. — On verse, peu à peu et en agitant, une solution de 25gr. de cyanure de potassium (CAzK) avec 150 d'eau dans une solution de 15gr. de sulfate de fer ($SO^4Fe + 7 H^2O$) dans 50 d'eau. Le précipité formé d'abord se redissout ensuite. On sépare ($(CAz)^6FeK^4 + 3H^2O$) du sulfate de potasse (SO^4K^2), en utilisant la différence de solubilité ; ce dernier se dépose de la liqueur concentrée par refroidissement ; 1 pie SO^4K^2 se dissout dans 12 d'eau froide et dans 4 d'eau bouillante. En remplaçant le sulfate de fer ($SO^4Fe + 7 H^2O$) par le carbonate (CO^3Fe), sel insoluble qu'on maintient en ébullition dans la liqueur, la séparation est beaucoup plus facile, CO^3K^2 formé étant extrêmement soluble.

Le ferrocyanure déposé est repris par l'eau ; la solution est amenée à 1,27 bouillant et abandonnée à la cristallisation.

Les ferrocyanures de sodium, calcium, baryum et strontium, qui sont solubles, se préparent de même, directement ; les autres se préparent par double décomposition.

Applications. — *Poudre blanche.* — On mélange à sec les matières suivantes, préalablement pulvérisées : chlorate de potasse (ClO^3K) 49 ; ferrocyanure de potassium ($C^6Az^6FeK^4$) 28 ; sucre de canne 23. Cette poudre n'attire pas l'humidité, est très combustible et pas plus dangereuse que la poudre ordinaire, mais elle est trop brisante pour les armes.

Le ferrocyanure sert encore pour préparer le ferricyanure, le bleu de Prusse et pour tremper le fer.

FERRICYANURE DE POTASSIUM.

$$(CAz)^{12}Fe^2K^6 = 658$$

Propriétés. — Corps solide rouge, cristallise en prismes à base rhombe. $S^{15} = 0,36$; $S^{100} = 7,75$. Insoluble dans l'alcool.— $D = 1,84$. — La solution est altérable à la lumière.

Préparation. — On dirige un courant de chlore lavé, dans une solution de 25 gr. de ferrocyanure ($C^6Az^6FeK^4$) avec 150 d'eau, jusqu'à ce que la liqueur ne précipite plus en bleu par un sel de sesquioxyde de fer (Fe^2O^3). On concentre, jusqu'à commencement de cristallisation.

$$2\,(CAz)^6FeK^4 + Cl^2 = (CAz)^{12}Fe^2K^6 + 2\,ClK$$

Usage. — On l'emploie en photographie pour réduire les épreuves trop intenses et en teinture et impression pour obtenir certains bleus. Quelquefois, comme oxydant dans la production du noir d'aniline et dans les noirs au campêche

QUARANTE - QUATRIÈME LEÇON. — Bleu de Prusse ; application aux différentes fibres. — Bleu de Turnbull. — Nitroferricyanure ou nitroprussiate de soude. — Cyanate de potasse. — Acide thiocyanique ou sulfocyanique ou rhodanique.

BLEU DE PRUSSE.

$$(CAz)^{18}Fe^7 \text{ ou } [(CAz)^6Fe]^3(Fe^2)^2 + 9H^2O$$

Propriétés. — Se trouve dans le commerce, en masses légères bleues, prenant par le frottement un éclat métallique bronzé, insoluble dans l'eau, l'alcool (C^2H^6O) et les acides étendus. Soluble dans l'acide oxalique ($C^2O^4H^2$), en formant l'encre bleue.

Préparation. — On ajoute, peu à peu et en agitant, une solution de 30gr. de ferrocyanure de potassium ($C^6Az^6FeK^4$) avec 150 d'eau à une solution de 20gr. de sulfate de sesquioxyde de fer. On lave le précipité et on le sèche.

$$3\,(CAz)^6FeK^4 + 2\,(SO^4)^3Fe^2 = (CAz)^{18}Fe^7 + 6\,SO^4K^2$$

On obtient une nuance plus belle, en remplaçant le sulfate de sesquioxyde de fer par 25gr. de sulfate de protoxyde de fer ($SO^4Fe + 7H^2O$) et traitant le précipité, d'abord par le chlorure de chaux (hypochlorite de calcium Cl^2O^2Ca), puis par l'acide chlorhydrique (ClH). Il renferme alors du sesquioxyde de fer (Fe^2O^3).

Applications. — Le bleu de Prusse est employé en peinture, en teinture, dans l'impression des tissus et la préparation des papiers peints.

Coton. — Le coton est passé dans une solution d'un sel ferrique, par exemple de nitrosulfate ($d = 1,025$), avec ou sans addition de 2 à 3 % de sel d'étain (bichlorure d'étain, Cl^2Sn), qui rend

la nuance plus pourprée, puis teint dans une solution de ferrocyanure de potassium ($C^6Az^6FeK^4$) à 2 %, additionnée de 1 % d'acide sulfurique (SO^4H^2).

Les solutions alcalines ou de savon bouillantes décomposent le bleu de Prusse. De même, une exposition prolongée à la lumière, mais la couleur reparaît par un séjour de quelque temps à l'obscurité.

Laine. — La laine reste, pendant 2 heures, dans un bain de sulfate de sesquioxyde de fer $(SO^4)^3Fe^2$ (d = 1,01) à 30°, additionné de 2 à 3 % de sel d'étain (Cl^2Sn) et de 2 à 8 % de crême de tartre. Après lavage, elle passe, pendant le même temps, dans un bain à 80°-90°, contenant 1 % de ferrocyanure ($C^6Az^6FeK^4$) et 4 % d'acide oxalique ($C^2O^4H^2$) ou sulfurique (SO^4H^2).

Soie. — La soie est passée dans une solution de sulfate de sesquioxyde de fer [$(SO^4)^3Fe^2$], additionnée ou non de sel d'étain (Cl^2Sn), qu'on peut faire suivre d'un bain bouillant de savon. Après lavage, on teint dans une solution de ferrocyanure acidulée. (*Hummel*).

BLEU DE TURNBULL.

$$C^{12}Az^{12}Fe^5$$

Préparation. — Le bleu de Turnbull est le précipité qu'on obtient, en versant une solution de ferricyanure ($C^{12}Az^{12}Fe^2K^6$) dans une solution d'un sel de protoxyde de fer (FeO).

NITROFERRICYANURE DE SODIUM ou *nitroprussiate de soude.*

$$(CAz)^{10}Fe^2\,(AzO^2)^2Na^4 + 4H^2O = 508.$$

Propriétés. — Primes rhomboïdaux droits, de couleur rouge. — $S^{15} = 0,4$. — Peu soluble dans l'alcool. D = 1.71.

Préparation. — On chauffe, au bain marie, 25 gr. de ferrocyanure de potassium pulvérisé avec 20cc d'acide azotique (Az^2O^5,4 H^2O) et 20cc d'eau, jusqu'à ce que le sulfate de fer ne précipite plus en bleu, mais en vert. Par refroidissement, l'azotate de potasse (AzO^3K) formé cristallise ; on neutralise l'eau-mère avec du carbonate de soude (CO^3Na^2), on fait bouillir, on filtre pour séparer un précipité vert. On concentre, le sel se dépose mélangé d'azotates. On le purifie par cristallisation.

Les nitroferricyanures alcalins et ceux de plomb, de baryum, de calcium et de strontium sont solubles ; les autres sont insolubles et peuvent s'obtenir par double décomposition.

CYANATE DE POTASSE.

$$CAzOK = 81$$

Préparation. — On dessèche séparément et on pulvérise, du bioxyde de manganèse (MnO^2) et du ferrocyanure de potassium ($C^6Az^6FeK^4$). On mélange intimement 1pie du second avec 1/2 à 1pie du premier et on chauffe le tout fortement, dans une capsule plate de tôle, en agitant constamment. Puis, on pulvérise, on épuise par l'alcool bouillant à 82°/0 et on filtre à chaud. Le sel se dépose par refroidissement.

ACIDE THIOCYANIQUE OU SULFOCYANIQUE,

ou *sulfocyanhydrique ou rhodanique.*

$$CSAzH = 59$$

Propriétés. — Liquide incolore, à odeur forte.

$$F = -12°,5$$

Préparation. — On décompose le sulfocyanure de mercure ($C^2S^2Az^2Hg$) par l'acide sulfhydrique (H^2S), en présence de l'eau. On sépare, de la solution, HgS, sous forme de précipité noir.

QUARANTE-CINQUIÈME LEÇON. — Thiocyanates ou sulfocyanures. — Sulfocyanure de potassium, d'ammonium, d'argent, de mercure, d'or, d'aluminium, de chrome et d'étain. — Sulfocyanures basiques. — Applications en teinture.

Persulfocyanogène ou canarine; applications en teinture.

Sulfocyanures.

Les sulfocyanures sont généralement solubles; ceux d'argent, de cuivre, de mercure, d'or, de bismuth sont insolubles et peuvent se préparer par double décomposition.

SULFOCYANURE DE POTASSIUM.

$$CSAzK = 97$$

Propriétés. — Prismes incolores anhydres. — Déliquescent. — $S^{15} = 1,3$; $F = 161^{\circ}$.

Préparations. — 1. (Liebig)—On chauffe, au rouge, jusqu'à fusion, dans un grand creuset, un mélange de 46 p^ies^ de ferrocyanure de potassium ($C^6Az^6FeK^4$), 17 de carbonate de potasse (CO^3K^2), 32 de soufre. La masse est remuée avec une tige de fer. Refroidie, on la traite par l'alcool bouillant, on filtre et on évapore. Les cristaux sont redissous et la solution concentrée à 1,32 à l'ébullition.

$$3C^6Az^6FeK^4 + 4CO^3K^2 + 22S =$$
$$18CSAzK + 3FeS + 4CO^2 + SO^4K^2$$

2. — On chauffe un mélange de sulfhydrate d'ammoniaque $(AzH^4)^2S]$, sulfure de carbone (CS^2) et sulfure de potassium (K^2S); les produits dégagés, $(AzH^4)^2S$ et H^2S, sont dirigés dans une solution d'ammoniaque (AzH^3) et forment ainsi le sulfhydrate $(AzH^4)^2S$ nécessaire à une autre opération. La liqueur contient une solution de sulfocyanure de potassium (CSAzK)

Expérience. — La solution de CSAzK donne une coloration rouge sang, avec les sels de sesquioxyde de fer (Fe^2O^3) et avec les vapeurs nitreuses.

SULFOCYANURE D'AMMONIUM.

$$CSAzAzH^4 = 76$$

Propriétés. — Aiguilles incolores. — Déliquescent. — F = 159°; S = 1,05.

Préparations. — 1. — On l'obtient, dans la préparation du sulfocarbonate d'ammoniaque $CS^2,(AzH^4)^2S$. Il suffit de concentrer la liqueur jusqu'à cristallisation. On peut encore abandonner, pendant 24 heures, un mélange de 1500cc d'ammoniaque (AzH^3), 200cc de sulfure de carbone (CS^2) et 1500cc d'alcool (C^2H^6O) à 86%, puis distiller les 2/3 et concentrer le résidu à cristallisation (*Millon*).

$$CS^2 + 4AzH^3 = CSAzAzH^4 + (AzH^4)^2S$$

On reprend par l'eau et on concentre à 1,14 bouillant.

2 (*Gelis*). — On laisse réagir du sulfure de carbone (CS^2), du sulfhydrate d'ammoniaque $(AzH^4)^2S$, et de l'ammoniaque (AzH^3), pendant quelques heures. L'addition d'huile (2 à 3% de CS^2) maintient, plus longtemps, les produits en contact. La réaction terminée, la liqueur limpide soutirée est distillée; H^2S, $(AzH^4)^2S$, AzH^4HS sont condensés dans AzH^3 pour une autre opération. Le résidu, en solution dans la cornue, ne contient plus que $CSAzAzH^4$, le sulfocarbonate s'étant dédoublé à 90° : $CS^3(AzH^4)^2 = CSAzAzH^4 + 2H^2S$.

3. — On chauffe un mélange de sulfocyanure de potassium (CSAzK), chlorhydrate d'ammoniaque $ClAzH^4$ et eau ;

$$CSAzK + ClAzH^4 = ClK + CSAzAzH^4.$$

Le chlorure de potassium (ClK) formé se dépose de la liqueur concentrée à chaud.

Applications. — Les sulfocyanures alcalins servent pour les virages et fixages photographiques.

SULFOCYANURE D'ARGENT.

$CSAzAg = 166$

Préparation. — Le sulfocyanure d'argent est un précipité blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque, qu'on obtient par double décomposition entre un sel d'argent soluble et un sulfocyanure alcalin.

SULFOCYANURE DE MERCURE.

$(CSAz)^2Hg = 316$

Propriétés. — Insoluble dans l'eau. Poison violent.

Préparation. — On verse une solution de sulfocyanure de potassium (CSAzK) ou d'ammonium ($CSAzAzH^4$) dans une solution de bichlorure de mercure (Cl^2Hg) ou d'azotate mercurique (Az^2O^5,HgO).

Usage. — Ce produit desséché est additionné d'un peu d'azotate de potasse (AzO^3K) et de gomme. On fait, avec cette pâte, de petits cylindres (*serpents de Pharaon*) qui, allumés à une extrémité, brûlent en se développant sous des formes contournées singulières.

SULFOCYANURE D'OR.

Préparation. — Ce corps, insoluble dans l'eau, se précipite en versant une solution de sulfocyanure alcalin dans une solution de chlorure d'or (Cl^3Au).

Usage. — Le sulfocyanure d'or est soluble dans les sulfocyanures alcalins ; cette solution peut servir pour le virage des épreuves photographiques.

SULFOCYANURE OU RHODANATE D'ALUMINIUM.

$(CSAz)^6Al^2 = 402$

Préparation. — On ajoute $5^{gr.}$ de craie (CO^3Ca) à une solution de $100^{gr.}$ de sulfate d'alumine dans 100^{cc} d'eau bouil-

lante, puis, en remuant avec soin, 230[cc] d'une solution brute du commerce de sulfocyanure de calcium (d = 1, 15). On laisse déposer, on filtre et on concentre, au besoin, par évaporation.

$$(SO^4)^3 Al^2 . 18H^2O + 3[(CSAz)^2 Ca . 2H^2O]$$
$$= (CSAz)^6 Al^2 + 3SO^4Ca.$$

Liechti et Suida ont préparé les sulfocyanures basiques $(CSAz)^5Al^2OH$, $(CSAz)^4 Al^2 (OH)^2$, $(CSAz)^3 Al^2 (OH)^3$, $(CSAz)^2 Al^2 (OH)^4$, en ajoutant des quantités convenables de carbonates alcalins. Par addition d'alumine $(Al^2O^3,3H^2O)$ fraîchement précipitée, dans une solution de sulfocyanure, Hauff a préparé les sels basiques depuis le tri jusqu'à l'octo.

Usage. — Le sulfocyanure d'aluminium sert dans l'impression sur toile, pour les rouges d'alizarine, où il présente l'avantage de n'être pas acide.

Il pourrait aussi s'employer pour la laine.

SULFOCYANURE DE CHROME.

$$(CSAz)^6 Cr^2 = 452$$

Préparation. — On peut le préparer, en mélangeant des solutions de sulfate de chrome $[(SO^4)^3 Cr^2]$ et de sulfocyanure de calcium $[(CSAz)^2 Ca]$. Par addition de carbonate de soude (CO^3Na^2), on prépare des sels basiques. Le plus basique $CSAz Cr^2 (OH)^5$ se décompose après quelques heures. Les solutions de sulfocyanure de chrome ne se dissocient ni par la chaleur, ni par la dilution.

Il peut remplacer les autres sels de chrome, mais ne paraît pas offrir d'avantages.

SULFOCYANURE D'ÉTAIN.

$$(CSAz)^2 Sn = 234$$

Préparation. — On l'obtient, en traitant une solution d'oxalate d'étain par une solution de sulfocyanure de calcium $(CSAz)^2Ca$; il se précipite de l'oxalate de chaux (C^2O^4Ca). — On en connaît des sels basiques.

Usage. — Il est employé principalement pour les jaunes avec les mordants d'alumine.

PERSULFOCYANOGÈNE OU CANARINE.

$C^6Az^4O^2H^4S^6$

Propriétés. — Matière colorante acide, insoluble dans l'eau, l'alcool (C^2H^6O) et l'éther ($(C^2H^5)^2O$, soluble dans l'acide sulfurique (SO^4H^2) et la potasse caustique (KHO). — Son sel de potasse est soluble dans l'eau, son sel de soude y est insoluble.

Préparation. — On ajoute, en agitant, à une solution de $50^{gr.}$ sulfocyanure de potassium (CSAzK) dans 100 d'eau, $4^{gr.}$ de chlorate de potasse (ClO^3K), puis 35^{cc} d'acide chlorhydrique (ClH). Quand la réaction est achevée, on ajoute encore $25^{gr.}$ de ClO^3K et 50^{cc} de ClH, par petites quantités à la fois, en maintenant la température à 80°. Le précipité jaune est lavé et séché.

Teinture. — *Laine.* — On fait dissoudre, à chaud, $100^{gr.}$ canarine dans 1 litre d'une solution de borax ($2\ Bo^2O^3, Na^2O$) à 10 °/₀. — On entre la matière à froid et on élève progressivement la température.

Coton. — On ajoute, au bain précédent, une petite quantité de savon et on opère comme pour la laine.

On peut aussi faire usage d'une solution de canarine dans la potasse (KHO), à 5 °/₀, additionnée de savon (8 °/₀) et teindre à froid. Les nuances résistent à la lumière, aux alcalis, aux acides et aux hypochlorites.

Cette matière colorante peut également s'employer en impression, additionnée d'oxydants, dont un des plus énergiques est le vanadate d'ammoniaque.

Elle agit également comme mordant vis-à-vis des matières colorantes basiques.

SECONDE PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE

QUARANTE-SIXIÈME LEÇON. — *Ethers simples (halogénés, oxydes et sulfures).* — **Chlorure et iodure de méthyle. — Chloroforme. — Bromoforme. — Iodoforme. — Oxyde de méthyle ou éther méthylique. — Sulfure de méthyle.**

CHLORURE DE MÉTHYLE ou *chlorométhane.*

$$CH^3Cl = 40,5$$

Propriétés. — Gaz incolore, odeur éthérée, saveur sucrée. $D = 1,736$; $S^{16} = 2,8$ (eau); $E = -23°$.

Brûle avec une flamme bordée de vert.

Préparation. — Dans un ballon, dont le tube à dégagement aboutit à un laveur à soude caustique (NaHO), on chauffe un mélange de 50 gr. de sel marin (ClNa), 30cc d'alcool méthylique (CH^4O) et 50cc d'acide sulfurique (SO^4H^2).

$$2ClNa + SO^4H^2 + 2CH^3,OH = SO^4Na^2 + 2H^2O + 2CH^3Cl.$$

Usage. — On l'emploie pour produire de grands froids, pour transformer le violet de Paris en vert lumière et pour l'extraction des parfums des plantes.

CHLOROFORME ou *trichlorométhane.*

$$CHCl^3 = 120$$

Propriétés. — Liquide incolore, très fluide ; odeur suave et agréable ; saveur sucrée. t = 260° ; ω = 54,9.

$D^0 = 1{,}526$; $F = -70°$; $E = 61°$. Peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. — Il dissout le brome, l'iode, le soufre, le phosphore, les corps gras, le caoutchouc, l'ambre, etc. — Anesthésique.

Préparations. — 1° — Dans une cornue tubulée de 2 litres, adaptée à un ballon tubulé, refroidi, on chauffe, très doucement, un mélange de 200 gr. chlorure de chaux (hypochlorite de calcium Cl^2O^2Ca), 100^{cc} d'eau, 30^{cc} d'alcool (C^2H^6O) à 90° ; ces substances ayant été préalablement en contact quelques heures. Lorsque le ballon contient 30^{cc} de liquide, on cohobe et on continue la distillation. On lave, à plusieurs reprises, le produit à l'eau, puis on l'agite avec de l'acide sulfurique (SO^4H^2) et finalement avec de l'eau alcalinisée par du carbonate de soude (CO^3Na^2). On termine par une nouvelle distillation.

$$C^2H^6O + Cl^2 = C^2H^4O + 2\,ClH ;$$

$$C^2H^4O + 3Cl^2 = C^2HCl^3O\text{ (chloral)} + 3\,ClH$$

$$C^2HCl^3O + Ca(OH)^2 = \underset{\text{chloroforme}}{CHCl^3} + \underset{\text{formiate de calcium}}{C^2H^2O^4Ca}$$

$$2(CHO^2)^2Ca + 2O^2 = 2CO^3Ca + 2\,CO^2 + 2\,H^2O$$

2° — On chauffe du chloral (C^2HCl^3O) avec de la potasse caustique (KHO) :

$$C^2HCl^3O + KHO = CHCl^3 + CHO^2K$$

BROMOFORME.

$$CHBr^3 = 253$$

Propriétés. — Liquide incolore. $F = 2°,5$; $E = 152$; $D = 2{,}83$. — Insoluble dans l'eau.

Préparation. — On ajoute du brome, par petites quantités, à une solution de potasse caustique (KHO) dans l'alcool (C^2H^6O). — $CHBr^3$ se sépare ; on le lave, on le dessèche sur Cl^2Ca et on le distille.

IODURE DE MÉTHYLE.

$$CH^3I = 142$$

Propriétés.— Liquide incolore. E = 44; D = 2,20° ; S(eau) = 0,0175.

Préparation. — On distille une solution de 15gr. d'iode dans 35cc d'alcool méthylique $CH^3.OH$, après avoir ajouté 2gr. de phosphore rouge. Le produit est additionné d'eau qui le précipite, lavé et séché sur Cl^2Ca puis distillé à nouveau.

IODOFORME.

$$CHI^3 = 394$$

Propriétés. — Corps solide jaune. D = 2 ; F = 119°. Se vaporise en se décomposant partiellement. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool C^2H^6O, l'éther $(C^2H^5)^2O$ et le sulfure de carbone (CS^2).

Préparations.— 1. — Dans un ballon de 250cc, chauffé au bain-marie à 75°, on introduit 25gr. de carbonate de soude ($CO^3Na^2 + 10\ H^2O$), 30cc d'alcool (C^2H^6O) à 90°, 100cc d'eau. Quand la température convenable est atteinte, on y projette, par petites portions, 10gr. d'iode. La décoloration étant achevée, on laisse refroidir très lentement, l'iodoforme se dépose ; on décante. Dans l'eau-mère à 75°, additionnée encore de 25gr. de $CO^3Na^2 + 10\ H^2O$ et de 30cc C^2H^6O, on dirige un courant de chlore lavé (60cc ClH et 20gr. MnO^2), l'iode se dépose. Le mélange, en se refroidissant lentement, fournit encore de l'iodoforme.

$$C^2H^6O + CO^3Na^2 + 4\ I^2 = 2CHI^3 + 2IK + CO^2 + 2\ H^2O$$

2. — On ajoute du chlorure de chaux (hypochlorite de calcium (CI^2O^2Ca) à une solution d'iodure de potassium (IK) dans l'alcool (C^2H^6O), à la température de 70°, jusqu'à ce que la liqueur ne se colore plus, CHI^3 se dépose. CHI^3 impur est traité par l'alcool chaud à 90°, filtré et abandonné à la cristallisation lente.

OXYDE DE MÉTHYLE ou *éther méthylique, ou méthane oxy-méthane.*

$$(CH^3)^2O = 46$$

Propriétés. — Gaz incolore, odeur éthérée, combustible. D = 1,617 ; E = — 28° ; S(eau) = 37 ; S (SO^4H^2) = 600

Préparation. — On chauffe à 140°, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, un mélange de 125^{cc} alcool méthylique (CH^4O) et 100^{cc} acide sulfurique (SO^4H^2) ; le gaz est dirigé dans un laveur à soude caustique (NaHO), puis, recueilli sur le mercure, ou bien absorbé par un laveur à SO^4H^2, qui peut le dégager ensuite par l'addition d'eau et élévation de la température.

$$SO^4H^2 + C^2H^5OH = H^2O + SO^4HC^2H^5$$
$$SO^4HC^2H^5 + C^2H^5OH = SO^4H^2 + (C^2H^5)^2O$$

SULFURE DE MÉTHYLE.

$$(CH^3)^2S = 62$$

Propriétés. — Liquide. — Odeur fétide. — D = 0, 845 ; E = 41°. Insoluble dans l'eau.

Préparation. — On dirige, jusqu'à saturation, un courant de chlorure de méthyle (CH^3CI) dans une solution de sulfure de potassium (K^2S) dans l'alcool méthylique (CH^4O), puis on distille le mélange.

$$2CH^3CI + K^2S = 2CIK + (CH^3)^2S$$

QUARANTE-SEPTIÈME LEÇON. — Chlorure, bromure et iodure d'éthyle. — Oxyde d'éthyle ou éther ordinaire. — Sulfure d'éthyle. — Chlorure de benzyle. — Chlorhydrates de térébenthène.

CHLORURE D'ÉTHYLE ou *chloroéthane.*

$$C^2H^5Cl = 64,5$$

Propriétés. — Liquide d'une odeur pénétrante, aromatique, légèrement alliacée. $D^0 = 0,925$; $E = 12^0\ 5$; $S(\text{eau}) = 0,02$. $t = 182^\circ,6$; $\omega = 52,6$. Brûle avec une flamme bordée de vert.

Préparation. — On chauffe, dans un ballon, un mélange de 50gr. de sel marin (ClNa), 50cc d'alcool ordinaire (C^2H^6O) et 50cc d'acide sulfurique (SO^4H^2). Les vapeurs sont dirigées dans un laveur à soude caustique, puis dans une éprouvette à dessécher et enfin dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant. On peut aussi le recueillir sur le mercure.

BROMURE D'ÉTHYLE ou *bromoéthane.*

$$C^2H^5Br = 109$$

Propriétés. — Liquide incolore, odeur éthérée. $D = 1,47$; $E = 38^\circ$. — Très peu soluble dans l'eau.

Préparation. — Dans une petite cornue tubulée, on distille un mélange de 12cc de brome, 25cc d'alcool et 5gr. de phosphore rouge.

IODURE D'ÉTHYLE ou *iodoéthane.*

$$C^2H^5I = 156$$

Propriétés. — Liquide incolore, odeur alliacée ; $D = 1,975$. $E = 72^\circ$. Très peu soluble dans l'eau. — Miscible à l'alcool et à l'éther. Altérable par la lumière.

Préparation. — On laisse, en contact 24 heures, dans une cornue tubulée adaptée à un ballon, à long col, refroidi, un mélange de 1gr. phosphore rouge, 30cc. alcool (C^2H^6O) à 90° et 10gr. d'iode. Après ce temps, on distille ; le produit recueilli est additionné d'eau, décanté puis desséché sur du chlorure de calcium (Cl^2Ca) et rectifié.

Usage. On l'emploie fréquemment pour produire des doubles décompositions.

OXYDE D'ÉTHYLE ou *éther ordinaire, ou éthane-oxy-éthane.*

$$(C^2H^5)^2O = 74.$$

Propriétés. — Liquide incolore, très mobile ; D = 0,736. E = 35° ; S = 0,08 ; miscible à l'alcool — d (vapeur) = 2,565. Combustible. Dissout le soufre, le phosphore, l'iode, les graisses et les huiles. t = 195,5 ; ω = 40.

Préparation. —On chauffe à 140°, un mélange de 125cc. d'alcool (C^2H^6O) et 100cc. d'acide sulfurique (SO^4H^2), dans un ballon de 500cc, muni d'un tube à entonnoir et d'un tube à dégagement, à la suite duquel se place un réfrigérant de Liebig et un ballon tubulé, à long col, plongeant dans l'eau froide. Par le tube à entonnoir, on ajoute, de temps en temps, un peu d'alcool, de façon à maintenir la température et le niveau constants.

Le produit distillé est agité avec de la chaux et rectifié.

SULFURE D'ÉTHYLE ou *éthane-thio-éthane.*

$$(C^2H^5)^2S = 90$$

Propriétés. — Liquide incolore, odeur alliacée. E = 91° ; D = 0,84. Insoluble dans l'eau.

Préparation. — On dirige, jusqu'à saturation, un courant de chlorure d'éthyle (C^2H^5Cl), dans une solution de sulfure de potassium (K^2S) dans l'alcool éthylique (C^2H^6O), puis on distille le mélange.

$$2\,C^2H^5Cl + K^2S = 2ClK + (C^2H^5)^2S.$$

CHLORURE DE BENZYLE.

$$C^6H^5.\ CH^2Cl = 126{,}5$$

Propriétés. — Liquide incolore, odeur piquante; $D = 1{,}11$; $E = 176^0$.

Insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther.

Préparation. — On dirige un courant de chlore sec, dans un ballon, contenant du toluène ($C^6H^5.CH^3$) maintenu à l'ébullition au moyen d'un bain-marie de chlorure de calcium (Cl^2Ca). Au ballon, est adapté un réfrigérant à reflux, suivi d'un flacon vide (pour empêcher l'absorption) et d'un flacon à eau pour absorber l'acide chlorhydrique (ClH) dégagé. On lave et on rectifie.

CHLORHYDRATE DE TÉRÉBENTHÈNE

ou *camphre artificiel.*

$$C^{10}H^{17}Cl = 172.5$$

Préparation. — On dirige, jusqu'à refus, un courant d'acide chlorhydrique (ClH) sec dans 50^{cc} d'essence de térébenthine ($C^{10}H^{16}$), maintenue à une température inférieure à 35^0. Le camphre artificiel se dépose.

QUARANTE-HUITIÈME LEÇON. — *Alcools et mercaptans.* — **Ethanol ou alcool ordinaire.** — **Expériences. Ethanediol ou glycol.** — **Propanetriol ou glycérine.** — **Propénol ou alcool allylique.** — **Méthanethiol ou mercaptan méthylique.** — **Ethanethiol ou mercaptan ordinaire.** — **Pyrogallol (acide pyrogallique).**

ÉTHANOL OU ALCOOL ORDINAIRE.

$$C^2H^6O \text{ ou } \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2-OH \end{array} = 46$$

Propriétés. — Liquide incolore, saveur brûlante, miscible à l'eau ; F =—130° ; E = 78°. D = 0.79. t = 234,3 ; ω = 64,5.

Préparation. — Dans un flacon de 500cc, muni d'un tube à dégagement qui se rend sur la cuve à eau, on introduit 50gr. de sucre ou de glucose, 250 d'eau et 5gr. de levûre fraîche. La fermentation s'établit bientôt, avec dégagement de gaz carbonique CO^2 ; elle dure 10-12 heures environ :

$$C^6H^{12}O^6 = 2\,CO^2 + 2\,C^2H^6O.$$

On distille, en arrêtant l'opération à 100cc ; cette partie est distillée à nouveau, jusqu'à ce qu'on ait recueilli 50cc seulement ; l'alcool passant entièrement dans la première moitié.

Expériences. — 1. — Action des oxydants. — *a*) Inflammation de C^2H^6O par l'anhydride chromique (CrO^3) cristallisé. — *b*) Explosion avec l'acide azotique fumant (AzO^3H).

2. — Les alcalis se dissolvent dans l'alcool, en formant des éthylates C^2H^5NaO, etc.

3. — L'alcool dissout l'iode, les corps gras, les alcaloïdes, les essences, les résines, etc.

ETHANEDIOL OU GLYCOL.

$$\begin{array}{l} CH^2-OH \\ | \\ CH^2-OH \end{array} = 62$$

Propriétés. — Liquide incolore, inodore, à saveur sucrée, à consistance sirupeuse. — D = 1.129; F = — 11°, 5; E = 198°,5. — Miscible à l'eau et à l'alcool.

Préparation. — On fait bouillir, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, un mélange de 250^{cc} eau, 37 de carbonate de potasse (CO^3K^2) et 50^{gr} de bromure d'éthène ($C^2H^4Br^2$), jusqu'à disparition de ce dernier.

On concentre au bain-marie; on précipite BrK formé, par addition d'alcool absolu; on filtre et on distille.

PROPANETRIOL OU GLYCÉRINE.

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH = 92 \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

Propriétés. — Liquide incolore, sirupeux, à saveur sucrée. — Déliquescent. D = 1,26; F = 17°; E = 290°,4. — Miscible à l'eau et à l'alcool. — Inflammable à 150°.

Préparation. — On porte à l'ébullition, dans une grande capsule, un mélange de 100$^{gr.}$ d'axonge, 100^{cc} d'eau et 50$^{gr.}$ de litharge très finement pulvérisée, en agitant constamment, et en maintenant le volume constant, par addition d'eau, au fur et à mesure de l'évaporation. On arrête l'opération après saponification complète de la graisse, la masse se laisse encore pétrir à la surface mais se solidifie à l'air; le savon de plomb ou emplâtre simple formé, insoluble dans l'eau, est enlevé, et on fait passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique (H^2S). On filtre et on évapore, au bain-marie, à consistance sirupeuse.

Les éthers de la glycérine, qui constituent les corps gras, se dédoublent d'après les formules suivantes :

$2\,C^3H^5\,(C^{18}H^{33}O^2)^3$ (oléate de glycérine) $+ 3\ PbO + 3\ H^2O = 2\ (C^3H^5.3HO)$ (glycérine) $+ 6\ C^{36}H^{66}O^4Pb$ (oléate de plomb)

$2\,C^3H^5\,(C^{18}H^{35}O^2)^3$ (stéarate de glycérine) $+ 3\ PbO + 3\ H^2O = 2\ (C^3H^5.3HO)$ (glycérine) $+ 6\ C^{36}H^{70}O^4Pb$ (stéarate de plomb)

$2\,C^3H^5\,(C^{17}H^{33}O^2)^3$ (margarate de glycérine) $+ 3\ PbO + 3\ H^2O = 2\ (C^3H^5.3HO)$ (glycérine) $+ 6\ C^{34}H^{66}O^4Pb$ (margarate de plomb)

A température élevée, en présence des substances minérales, la glycérine donne de l'acroléine.

PROPÉNOL OU ALCOOL ALLYLIQUE.

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH = 58 \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

Propriétés.— Liquide incolore, à odeur forte.— $D^0 = 0,871$; $E = 97°$. Miscible à l'eau.

Préparation. — On chauffe, au bain de sable, d'abord au-dessous de 130° et jusqu'à cessation de dégagement de gaz carbonique (CO^2), un mélange de 50cc glycérine ($C^3H^8O^3$) et 15gr. d'acide oxalique cristallisé ($C^2O^4H^2$), dans une cornue, tubulée, communiquant avec un ballon, également tubulé, qui plonge dans l'eau froide. On élève ensuite la température à 210°-230°, et on la maintient longtemps à ce point ; on recueille alors ce qui distille. On achève à 260°, jusqu'à cessation de condensation liquide. Le résidu, additionné d'acide oxalique ($C^2O^4H^2$), peut servir à une nouvelle préparation. Le produit distillé est rectifié, d'abord sur le carbonate de potasse (CO^3K^2), ensuite sur la potasse caustique (KHO) ; on recueille ce qui passe avant 105°.

MÉTHANETHIOL OU MERCAPTAN MÉTHYLIQUE.

$$\begin{array}{l} H \\ | \\ CH^2.SH = 48 \end{array}$$

Propriétés. — Liquide incolore, à odeur fétide. — E = 21°.

Préparation. — On dirige, à saturation, un courant de chlorure de méthyle (CH^3Cl) dans une solution de sulfhydrate de sulfure de potassium (K^2S,H^2S) dans l'alcool méthylique (CH^3OH.) On distille ensuite.

ETHANETHIOL OU MERCAPTAN ÉTHYLIQUE.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 - SH = 62 \end{array}$$

Propriétés. — Liquide incolore, à odeur alliacée fétide. — D = 0.835 ; E = 36°.

Préparation. — On dirige, à saturation, un courant de chlorure d'éthyle (C^2H^5Cl), dans une solution alcoolique (C^2H^6O) de sulfhydrate de sulfure de potassium (K^2S,H^2S) puis on distille la liqueur.

PYROGALLOL ou *acide pyrogallique.*

$$C^6H^3(OH)^3_{1.2.3} = 126$$

Propriétés. — Poudre cristalline blanche. — Saveur amère. — S (eau) = 0,4. — Soluble dans l'alcool et l'éther. F = 115° ; E = 210°. — Altérable à l'air, surtout en solution.

Préparation. — On distille, au bain de sable, dans un courant de gaz carbonique (CO^2), de l'acide gallique sec, mélangé de deux fois son poids de pierre ponce pulvérisée : $C^7H^6O^5 = CO^2 + C^6H^3(OH)^3$.

Usage. — C'est un réducteur énergique, employé en photographie pour le développement des épreuves négatives.

QUARANTE-NEUVIÈME LEÇON. — *Aldéhydes, cétones et leurs dérivés halogénés.* — **Ethanal ou aldéhyde ordinaire.** — **Propénal ou aldéhyde allylique ou acroléine.** — **Benzène-méthylal ou aldéhyde benzoïque.** — **Benzénol-méthylal ou aldéhyde salicylique.** —**Ethanal trichloré ou chloral.** — **Hydrate de chloral.** — **Propanone ou cétone éthylique.** — **Quinone.** — **Hydroquinone.** — **Photographie : développement des images.** — **Anthraquinone.** — **Alizarines.**

ETHANAL OU ALDÉHYDE ORDINAIRE.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHO \end{matrix} = 44$$

Propriétés. — Liquide incolore, odeur forte et suffocante. D = 0,8 ; E = 21°. Miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

Préparation. — On chauffe, au bain-marie à 60°, une solution contenant 40^cc^ d'eau et 30^gr.^ de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$), dans un ballon muni d'un tube à entonnoir et relié à un réfrigérant de Liebig, à la suite duquel, on adapte un autre ballon, à long col, tubulé, plongeant dans l'eau froide.

Au moyen d'un flacon à robinet disposé au-dessus du tube à entonnoir, on introduit dans l'appareil, goutte à goutte, un mélange de 30^cc^ d'alcool à 90° et 25^cc^ d'acide sulfurique (SO^4H^2).

Le liquide condensé est distillé ; on recueille ce qui passe au-dessous de 50°, on ajoute à cette portion deux fois son volume d'éther $(C^2H^5)^2O$ et on sature par l'ammoniaque (AzH^3). Il se forme des cristaux d'aldéhydate d'ammoniaque ($C^2H^4O.AzH^3$), qui se décomposent par l'acide sulfurique (SO^4H^2), en donnant de l'aldéhyde (C^2H^4O).

PROPÉNAL OU ACROLÉINE ou *aldéhyde allylique.*

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \quad = 56 \\ | \\ CHO \end{array}$$

Propriétés. — Liquide à odeur âcre et irritante. — Très altérable. D = 0,841 ; E = 52° ; S = 0,025. Combustible.

Préparation. — Dans une cornue, adaptée à un ballon à long col, bien refroidi, on chauffe un mélange de 50cc glycérine ($C^3H^8O^3$), 150gr. bisulfate de potasse (SO^4KH) et 100gr. sable (SiO^2).

BENZÈNE-MÉTHYLAL OU ALDÉHYDE BENZOIQUE ou *essence d'amandes amères.*

$$C^6H^5CHO = 106.$$

Propriétés. — Liquide à odeur aromatique. D = 1,063. E = 179° ; S = 0,0033. Miscible à l'alcool et à l'éther.

Préparation. — On chauffe, pendant 2 heures, un mélange de 10cc chlorure de benzyle ($C^6H^5.CH^2Cl$), 100cc d'eau et 15gr. d'azotate de plomb ($Az^2O^5.PbO$), dans un ballon communiquant avec un réfrigérant à reflux, en maintenant dans l'appareil une atmosphère de gaz carbonique (CO^2). Après ce temps, on incline le réfrigérant en sens contraire et on distille. On purifie l'aldéhyde par combinaison avec le bisulfite de soude.

$$C^6H^5.CH^2Cl + O = C^6H^5.CHO + ClH$$

BENZÉNOL-MÉTHYLAL OU ALDÉHYDE SALICYLIQUE

$$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CHO \end{cases} = 122$$

Propriétés. — On en connaît plusieurs isomères. — L'ortho (1,2) est un liquide oléagineux, d'une odeur aromatique. F = 20° ; E = 196° ; se décompose à 230°. — S = 0,0023.

Le para (1,4) est un solide. F = 115°.

Préparation. — Dans un ballon chauffé à 50° et muni d'un réfrigérant à reflux, on ajoute, peu à peu et en agitant, 20cc de chloroforme ($CHCl^3$) à un mélange de 20gr. de phénol (C^6H^5OH), 40gr. de soude caustique (NaHO) et 60cc d'eau ; après cela, on ajoute encore un peu d'eau et on porte à l'ébullition, qu'on maintient 1/2 heure. Les isomères o et p se forment simultanément. On distille, en inclinant le réfrigérant en sens contraire, et on combine au bisulfite de soude (SO^3NaH).

ÉTHANAL TRICHLORÉ OU CHLORAL

ou *aldéhyde trichloré.*

$$\begin{array}{l} CCl^3 \\ | \\ CHO \end{array} = 148$$

Propriétés. — Liquide incolore, à odeur éthérée. Très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. — D = 1,5 ; F = — 75 ; E = 99°.

Sous l'influence des alcalis, il se dédouble en chloroforme ($CHCl^3$) et acide formique (CH^2O^2).

Préparation. — On dirige, pendant quelques heures et jusqu'à refus, un courant de chlore, lavé et séché, dans de l'alcool à 95°, placé dans un ballon au bain-marie et d'abord refroidi à 0°, puis lentement chauffé, jusqu'à l'ébullition, au fur et à mesure que l'absorption se ralentit. Au ballon, est adapté également un réfrigérant, disposé à reflux, à la suite duquel, se place un flacon vide, pour empêcher l'absorption d'un laveur à eau qui le suit, et qui arrête l'acide chlorhydrique (ClH).

Le liquide du ballon est ensuite additionné de deux fois son volume d'acide sulfurique (SO^4H^2) et distillé, à deux reprises différentes, en recueillant chaque fois ce qui passe vers 100°. On termine par une distillation sur la chaux vive.

HYDRATE DE CHLORAL.

$$C^2HCl^3O + 2H^2O = 166$$

Propriétés. — Corps solide. F = 46°; E = 97°; D = 1,833.

Préparation. — Le chloral, mélangé avec de l'eau, abandonne des cristaux d'hydrate; la proportion est de 12gr. 5 d'eau distillée pour 100gr. de chloral anhydre.

PROPANONE OU CÉTONE ÉTHYLIQUE ou *acétone*.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix} = 58$$

Propriétés. — Liquide incolore, à odeur éthérée. D = 0,8144; E = 56°5. Miscible à l'eau. — Brûle avec une flamme bleue. t = 232°,8; ω = 52.2.

Préparation. — On distille de l'acétate de chaux desséché, dans une cornue en verre vert reliée, par un tube, à un ballon, tubulé, bien refroidi.

$$(CH^3O^2)^2Ca = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + CO^3Ca$$

Le liquide distillé est traité par le chlorure de calcium (Cl^2Ca), puis rectifié. Les parties, qui passent vers 60°, sont mélangées de trois fois leur volume d'une solution de bisulfite de soude (d = 1,23). On obtient la propanone plus pure, en redissolvant ces cristaux dans l'eau et traitant la solution par un léger excès de soude caustique (NaHO); on achève par une distillation.

QUINONE.

$$C^6H^4O^2{}_{1,4} = 108$$

Propriétés. — Corps solide, cristallisable en prismes d'un jaune d'or. — Odeur forte. — F = 116. — Peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Préparation. — On ajoute, lentement et en agitant, 10gr. de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$) pulvérisé à un mélange de 30cc d'aniline, 15cc d'acide sulfurique (SO^4H^2) et 100 d'eau ; on élève graduellement la température à 35°. La quinone formée est enlevée de la liqueur par l'éther, qui l'abandonne par évaporation.

HYDROQUINONE.

$$C^6H^4(OH)^2{}_{1,4} = 110$$

Propriétés. — Solide, cristallisant en prismes ; F = 169° ; S^{15} = 0,0585. Très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Préparation. — L'hydroquinone se forme par l'action des réducteurs, et en particulier de l'anhydride sulfureux (SO^2), sur la quinone en solution aqueuse. On épuise ensuite par l'éther $(C^2H^5)^2O$ qui dissout l'hydroquinone. Si la réduction est incomplète, on obtient l'hydroquinone verte ou quinhydrone ($C^{14}H^{10}O^4$).

Photographie : développement des images. — On fait apparaître les images, au moyen de bains révélateurs alcalins, à base d'hydroquinone, additionnés, au moment de l'emploi, de quelques gouttes d'une solution de bromure de potassium (BrK) à 10 °/₀, si l'on juge nécessaire de forcer les oppositions.

1re formule de révélateur. — On obtient un bain révélateur ou développateur, se conservant très longtemps, en faisant dissoudre dans l'eau les substances suivantes, dans l'ordre indiqué : 80gr. de sulfite de soude ($SO^3Na^2 + 7H^2O$), 10gr. d'hydroquinone [$C^6H^4(OH)^2{}_{1,4}$], 125gr. de carbonate de soude ($CO^3Na^2 + 10H^2O$). La solution étant effectuée, on complète le volume à 1 litre avec de l'eau.

2e formule de révélateur.— Ce révélateur est plus énergique et convient surtout pour les clichés sous-exposés. Il se compose des deux solutions :

a) — 80gr. de sulfite de soude ($SO^3Na^2 + 7H^2O$) et 10gr. d'hydroquinone [$C^6H^4(OH)^2{}_{1,4}$] dans 500cc d'eau ;

b) — 25gr. de soude caustique ($NaHO$) dans 500cc d'eau.

On mélange des volumes égaux de ces deux solutions, au moment d'en faire usage ; par exemple : 30cc de (a) et 30cc de (b) pour un 13-18.

DIOXANTHRACÈNE OU ANTHRAQUINONE.

$$C^6H^4 \genfrac{<}{>}{0pt}{}{CO}{CO} C^6H^4 = 360$$

Propriétés. — Aiguilles jaunes. D = 1,42; F = 273°. — Insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Préparation. — A une solution bouillante de 5gr. d'anthracène ($C^{14}H^{10}$) dans 125cc d'acide acétique $C^2H^4O^2$), on ajoute, par petites portions, une solution de 10gr. de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$) dans l'acide acétique ($C^2H^4O^2$). On achève la réaction en chauffant, jusqu'à réduction complète de l'anhydride chromique (CrO^3) en sesquioxyde de chrome (Cr^2O^3) (sel vert). On précipite l'anthraquinone par addition d'eau, on lave et on sèche.

Usage. — L'anthraquinone, traité par l'acide sulfurique (SO^4H^2), puis par la potasse caustique (KHO), donne de *l'alizarine* (*dioxyanthraquinone*) $C^6H^4.C^2O^2.C^6H^2(OH)^2{}_{3,4}$ qui forme avec l'alumine (Al^2O^3), le sesquioxyde de fer (Fe^2O^3), les oxydes de chrome (Cr^2O^3) ou d'étain (SnO), des laques colorées employées en teinture.

La solidité des nuances ainsi obtenues est remarquable ; elles résistent à l'action de l'air, de la lumière et des solutions savonneuses.

L'orange d'alizarine (B. A. S. F) ou mononitroalizarine β,$C^{14}H^7(AzO^2)O^4$ s'obtient par action du peroxyde d'azote (AzO^2) sur l'alizarine sèche, ou de l'anhydride azoteux (Az^2O^3) sur l'alizarine en solution dans le nitrobenzène. — F = 230°.

Le bleu d'alizarine ou d'anthracène $C^{17}H^9AzO^4$ se produit, en chauffant à 90° la nitroalizarine β(10gr.) avec de la glycérine (10cc) et de l'acide sulfurique (20cc).

$$C^{14}H^7(AzO^2)O^4 + C^3H^8O^3 = C^{17}H^9AzO^4 + O^2 + 3H^2O$$

Cette matière est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les alcalis. Le bleu d'alizarine S soluble (B.A.S.F) a pour formule

$$C^{17}H^9AzO^4(SO^2NaH)^2.$$

CINQUANTIÈME LEÇON. — Hexanepentol-al 1 ou glucose. — Expériences de réductions. — Dosage du sucre par la liqueur de Fehling. — Hexanepentol-one 2 ou lévulose. — Sucre interverti. — Cellulose. — Matière amylacée. — Empois. — Dextrine.

GLUCOSE OU HEXANEPENTOL-AL 1

$$C^6H^{12}O^6 + H^2O = CH^2OH.(CHOH)^4.CHO + H^2O = 180$$

Propriétés. — Matière sucrée solide ; cristallisable dans l'alcool absolu. F = 146° ; D = 1,55 ; S (eau) = 0,82. Dextrogyre.

Préparation. Un ballon, contenant 500cc d'eau additionnée de 10cc d'acide sulfurique (SO^4H^2), est chauffé au bain-marie et par un courant continu de vapeur d'eau, qui maintient le volume constant. On y introduit, lentement, en agitant, 100gr. de fécule préalablement délayée dans un peu d'eau.

L'ébullition ayant été maintenue pendant 1 heure, le liquide prélevé du ballon et refroidi ne doit plus bleuir la teinture d'iode. On neutralise l'acide, dans la liqueur froide, en ajoutant

de la craie (CO^3Ca) pulvérisée, jusqu'à cessation d'effervescence ; on décante et on filtre. On réduit, par évaporation, à 200cc ; on filtre à nouveau sur du noir animal et on concentre, au bain-marie, à 1.28 bouillant.

Expériences.—1.—Réductions par le glucose, à l'ébullition, de l'azotate d'argent, du chlorure d'or, du sous-nitrate de bismuth et des sels de mercure en solution alcaline.

2. — **Essai des sucres par la liqueur de Fehling ou cupro-potassique** (formule de M. Pasteur). — On fait dissoudre séparément 130gr. de soude caustique (NaHO), 105gr. d'acide tartrique ($C^4H^6O^6$), 80gr. de potasse caustique (KHO), 40 de sulfate de cuivre ($SO^4Cu + 5H^2O$). On mélange et on complète le volume à 1 litre.

Pour faire un essai, on verse, goutte à goutte, et jusqu'à décoloration, la liqueur sucrée dans un mélange bouillant de 10cc du réactif et 50cc d'eau distillée.

On titre, au préalable, le réactif. Pour cela, on intervertit 4gr. 75 de sucre de canne pur, en solution dans l'eau ; on complète ensuite le volume à 1 litre ; la liqueur renferme 5gr de sucre interverti. Soit m le nombre de cent. cubes de cette liqueur qui décolore les 10cc du réactif cupropotassique.

On dissout de même, dans un litre d'eau, un échantillon de 5gr. du glucose à essayer ; soit n le nombre de cent. cubes de cette solution qui décolore les 10cc du réactif.

$$\text{On aura } \frac{m \times 5}{1000} = \frac{n \times p}{1000}$$

Le poids p de glucose pur, contenu dans les 5gr. de l'échantillon, est $p = \frac{m}{n} \times 5$

S'il s'agit de doser simultanément le glucose et le sucre ordinaire, d'un sucre commercial, on fera un second essai

après interversion, qui donnera un poids total P pour le sucre interverti et le glucose qui existait précédemment ; le poids du sucre interverti seul est P-p ; il correspond à $\frac{19}{20}$ (P-p) de sucre ordinaire.

LÉVULOSE OU HEXANEPENTOL-ONE 2.

$C^6H^{12}O^6 = 180$

Propriétés. — Matière sucrée incolore. — Très soluble dans l'eau ; insoluble dans l'alcool. — Lévogyre. — Réducteur comme le glucose.

Préparation. — On dissout 10 gr. de sucre interverti dans 100 cc d'eau ; la liqueur est refroidie à 0° et on y ajoute, en agitant, 6 gr. de chaux éteinte (CaO) pulvérisée. On comprime la masse, le lévulosate de chaux insoluble se sépare du glucosate soluble. Ce lévulosate est traité par une solution aqueuse d'acide oxalique ($C^2O^4H^2$) qui précipite la chaux et met le lévulose en liberté.

SUCRE INTERVERTI.

Si on maintient, quelques minutes, à l'ébullition, une solution de 10 gr. de sucre de canne dans 100 cc d'eau, additionnée de 2-3 gouttes d'acide sulfurique (SO^4H^2), on obtient du sucre interverti ou mélange de glucose et de lévulose.

$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = C^6H^{12}O^6$ (glucose) $+ C^6H^{12}O^6$ (lévulose).

CELLULOSE.

$(C^6H^{10}O^5)^n = (162)^n$

Propriétés. — Corps solide blanc, insipide et inodore. D = 1,525. Insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, etc. Soluble dans une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre (*Réactif de Schweitzer*) qu'on peut préparer en précipitant une solution de sulfate de cuivre ($SO^4Cu + 5H^2O$) par la potasse caustique (KHO) et dissolvant, après lavage, le précipité dans l'ammoniaque (AzH^3).

Préparation.—On ajoute de l'eau, en excès, à une solution saturée de coton dans la liqueur de Schweitzer. La cellulose précipitée est lavée et séchée.

MATIÈRE AMYLACÉE. AMIDON OU FÉCULE.

$$(C^6H^{10}O^5)^n = (162)^n$$

Propriétés. — Poudre blanche, incolore, inodore. D = 1,53. Insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Expérience. — *Empois.* — On ajoute, lentement, et en agitant, 15gr. d'amidon ou de fécule délayés dans un peu d'eau : 1° à 200cc d'eau à l'ébullition ; 2° à 200cc d'eau froide additionnée de 5gr. de soude caustique (NaHO).

DEXTRINE.

$$(C^6H^{10}O^5)^n = (162)^n$$

Propriétés. — Corps solide, amorphe. — Soluble en toutes proportions dans l'eau. — Insoluble dans l'alcool.

Préparation. — On dessèche un mélange de 100 gr. d'amidon, 20cc d'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$) et 30cc d'eau. Après pulvérisation, la masse est maintenue, pendant 2 heures, dans une étuve à 100°.

CINQUANTE ET UNIÈME LEÇON. — Ethylsulfate ou sulfovinate de baryte. — Acide éthylsulfurique. — *Dérivés nitrés.* — **Azotate de méthyle. — Azotite et azotate d'éthyle. — Trinitroglycérine. — Celluloses nitrées ou coton-poudre ou fulmi-coton. — Collodion.**

ETHYLSULFATE OU SULFOVINATE DE BARYTE.

$$(SO^4, C^2H^5)^2Ba + 2H^2O = 423$$

Propriétés. — Cristallisable. — Soluble dans l'eau et l'alcool, surtout à l'ébullition. — Perd $2H^2O$ dans le vide.

Préparation. — On maintient, pendant quelques heures, au bain-marie à 100°, un mélange de 50cc d'alcool (C^2H^6O) et 50cc d'acide sulfurique (SO^4H^2). On laisse ensuite refroidir lentement, pendant 48 heures, puis on ajoute, peu à peu, 1 litre d'eau et on sature par le carbonate de baryte (CO^3Ba), jusqu'à cessation d'effervescence. On filtre et on évapore, au bain-marie, à 1.43 bouillant.

ACIDE ÉTHYLSULFURIQUE OU SULFOVINIQUE.

$$SO^4, C^2H^5, H = 126$$

Préparation. — L'acide éthylsulfurique est un liquide sirupeux, soluble dans l'eau, qu'on obtient en précipitant le sel de baryte par une quantité exactement suffisante d'acide sulfurique (SO^4H^2) et évaporant dans le vide.

Dérivés nitrés.

AZOTATE DE MÉTHYLE.

$$CH^3 (AzO^3) = 77$$

Propriétés. — Liquide incolore. — D = 1,182 ; E = 66° ; peu soluble dans l'eau. Sa vapeur détone, vers 150°, avec une grande violence.

Préparation. — On chauffe, au bain-marie à 80°, un mélange de 30cc d'alcool méthylique (CH^4O), 30cc d'acide sulfurique (SO^4H^2) et 50gr. d'azotate de potasse (AzO^3K), dans un ballon communiquant avec un réfrigérant, à la suite duquel, se place un flacon renfermant de l'eau salée et plongeant dans un mélange froid. Le liquide distillé est décanté et mis en contact avec le chlorure de calcium (Cl^2Ca). On distille à nouveau, en évitant une trop grande élévation de température qui amènerait une explosion.

L'addition d'azotate d'urée rend cette préparation moins dangereuse.

AZOTITE OU NITRITE D'ÉTHYLE.

$C^2H^5,AzO^2 = 75$

Propriétés. — Liquide jaune pâle, à odeur de reinette. — D = 0,940; E = 17°; Insoluble dans l'eau.

Préparation. — On dirige, dans un ballon plongeant dans un bain-marie et contenant de l'alcool (C^2H^6O), étendu de moitié de son volume d'eau, les vapeurs nitreuses provenant de l'action de l'acide azotique ($Az^2O^5,4H^2O$) sur l'amidon $(C^6H^{10}O^5)^n$. (*Voir la préparation de l'acide oxalique* $C^2O^4H^2$). Les vapeurs d'éther viennent se condenser, par l'intermédiaire d'un réfrigérant, dans un récipient refroidi. L'éther est lavé à l'eau très froide, puis rectifié sur le chlorure de calcium (Cl^2Ca).

AZOTATE OU NITRATE D'ÉTHYLE.

$C^2H^5.AzO^3 = 91$

Propriétés. — Liquide incolore, à saveur sucrée. —
E = 87°; D = 1,112. — Insoluble dans l'eau. —
d (vapeur) = 3,112. — Sa vapeur détone par la chaleur.

Préparation. — Dans le même appareil que pour l'azotate de méthyle, on chauffe, au bain-marie, un mélange de 30cc d'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$) (d = 1,4) débarrassé de vapeurs nitreuses, 35cc d'alcool (C^2H^6O) et 5gr. d'azotate d'urée ($COAz^2H^4.AzO^3H$).

Le produit recueilli est lavé et rectifié sur le chlorure de calcium (Cl^2Ca), en évitant une trop grande élévation de la température.

TRINITROGLYCÉRINE.

$C^3H^5(AzO^2)^3 = 227$

Propriétés. — Huile jaunâtre. — D = 1,6. — Solide à 20°; E = 185°. Détone par le choc ou à la température de 257°. Sa puissance dynamique ou son potentiel est de 778 tonnes-mètres.

Elle commence à se décomposer à 160°. — Insoluble dans l'eau. Soluble dans l'alcool ordinaire (C^2H^6O) et dans l'alcool méthylique (CH^4O).

Préparation. — On mélange, d'une part, 10^{cc} de glycérine ($C^3H^5.3HO$) et 20^{cc} d'acide sulfurique (SO^4H^2), d'autre part 24^{cc} d'acide azotique ($Az^2O^5.H^2O$) ($d = 1,5$) et 20^{cc} de SO^4H^2. Quand les deux liqueurs sont complètement refroidies, on les réunit. Après 24 heures, l'opération est achevée, la nitroglycérine, rassemblée à la surface, est lavée à l'eau pure, puis à l'eau alcaline et séchée entre 30 et 40°.

CELLULOSES NITRÉES; COTON POUDRE OU FULMI COTON.

Propriétés. — Aspect extérieur du coton. — Insoluble dans l'eau et l'alcool (C^2H^6O). — Difficilement soluble dans l'éther $(C^2H^5)^2O$. — Soluble dans un mélange d'alcool et d'éther et dans la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre (CuO). — S'enflamme à partir de 120° et par le choc.

Préparation. — On se sert principalement de coton cardé, bien débarrassé des matières grasses, par un lavage à l'eau alcaline, puis à l'eau pure et séché ensuite.

On immerge, peu à peu, $10^{gr.}$ de coton dans un mélange à 10° de 25^{cc} d'acide azotique (AzO^3H) ($d = 1,5$) exempt de vapeurs nitreuses et $75^{cc.}$ d'acide sulfurique (SO^4H^2). L'immersion doit être, au moins, de 10 à 15 minutes. On obtient alors les celluloses tri et tétranitrées. En la prolongeant 24 heures, on a principalement de la cellulose hexanitrée $[C^{12}H^{14}(AzO^2)^6O^{10}]$ la plus explosive, mais insoluble dans le mélange d'alcool et d'éther. Le coton est ensuite lavé à grande eau et séché.

La cellulose nitrée pour collodion s'obtient de la manière suivante (*Codex*): on verse 50^{cc} SO^4H^2 ($d = 1,84$) dans 34^{cc} $Az^2O^5.4H^2O$ (1,38); ce mélange est refroidi à 30°, on y introduit,

par petites portions, 5gr. de coton. On abandonne le tout 24, 36 ou 48 heures, selon que la température est 35°, 25° ou 15°. On retire, on lave à grande eau et on sèche.

***Collodion.* — (*Codex*). On dissout 5gr. de fulmi coton, préparé comme ci-dessus, dans un mélange de 22cc d'alcool (C^2H^6O) à 95° et de 100cc d'éther (0,73). [$(C^2H^5)^2O$].**

On obtient le collodion élastique, en ajoutant à la préparation précédente 7cc d'huile de ricin.

***Collodion normal photographique.* — On verse 300cc d'éther (0,73) sur 5-6gr. de fulmi coton, puis on ajoute, peu à peu, et en agitant 150cc d'alcool (0,82) (C^2H^6O).**

CINQUANTE-DEUXIÈME LEÇON. — Nitrobenzène. — Métadinitrobenzène. — Trinitrophénol ou acide picrique. — Expériences. — Picrates. — Applications en teinture. — Fulminates de mercure et d'argent. — Cacodyle ou liqueur fumante de Cadet.

NITROBENZÈNE.

$$C^6H^5.AzO^2 = 123$$

Propriétés. — Liquide jaunâtre ; odeur d'amandes amères. — D = 1,2 ; F = 3° ; E = 220°. Presque insoluble dans l'eau. — Miscible à l'alcool, à l'éther et à la benzine. — Toxique.

Préparation. — On ajoute, peu à peu, et en agitant, du benzène pur (C^6H^6) à son volume d'acide azotique fumant ($AzO^5.H^2O$), maintenu à la température ordinaire ; on verse ensuite la liqueur dans l'eau. On décante, on lave à l'eau pure, puis à l'eau légèrement alcaline, enfin on décante encore et on sèche sur du chlorure de calcium (Cl^2Ca)

Application. — Traité par l'hydrogène naissant, produit au moyen du fer et de l'acide acétique (*Béchamp*), le nitrobenzène ($C^6H^5.AzO^2$) se transforme en aniline ($C^6H^5.AzH^2$).

MÉTADINITROBENZÈNE.

$$C^6H^4(AzO^2)^2_{1,3} = 168$$

Propriétés. — Cristallise en aiguilles. — F = 90°. — Insoluble dans l'eau. Peu soluble dans l'alcool.

Préparation. — On l'obtient, en versant lentement et en agitant, du nitrobenzène ($C^6H^5.AzO^2$), jusqu'à ce qu'il cesse de s'y dissoudre, dans de l'acide azotique fumant (AzO^3H) maintenu à la température de 80°. L'opération dure environ 1/4 d'heure ; après refroidissement, la liqueur, projetée dans l'eau, abandonne des cristaux de dinitrobenzène, qu'on purifie par recristallisation dans l'alcool (C^2H^6O).

Application.—Traité par l'hydrogène naissant, le métadinitrobenzène $C^6H^4(AzO^2)^2$ donne la métaphénylène diamine $C^6H^4(AzH^2)^2$ qui sert à préparer le brun de phénylène $C^6H^3(AzH^2).Az:Az.C^6H^4(AzH^2)$

ACIDE PICRIQUE OU TRINITROPHÉNOL.

$$C^6H^2(AzO^2)^3_{2,4,6}OH = 229$$

Propriétés. — Prismes droits transparents ou lamelles rectangulaires jaune citron. — Saveur amère. — S^{50} (eau) = 0,00626 ; D = 1,8 ; F = 122°5. — Détone par le choc ou par élévation brusque de la température.

Préparation.- On chauffe, pendant quelques instants, à 100°, au bain-marie, un ballon contenant 30gr. de phénol (C^6H^5OH) cristallisé pur et 20cc d'acide sulfurique (SO^4H^2) (1.84). On ajoute ensuite à la liqueur refroidie, 150cc d'eau et on verse progressivement le tout dans un ballon contenant 100cc d'acide

azotique ($Az^2O^5.4H^2O$) (1,3). Le mélange, chauffé au bain-marie, jusqu'à cessation de vapeurs rutilantes, laisse déposer, par refroidissement, des cristaux qu'on lave et qu'on fait dissoudre dans l'ammoniaque (AzH^3). Le picrate d'ammoniaque formé $C^6H^2(AzO^2)^3{}_{2.4.6}$ $OAzH^4$ est purifié par recristallisation et décomposé ensuite par l'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$).

Expérience. — En chauffant, à 60°, une solution de 1gr. d'acide picrique [C^6H^2 $(AzO^2)^3$ ${}_{2.4.6}$ OH] et 2gr. de cyanure de potassium (CAzK) dans 10cc d'eau, on obtient, par refroidissement, des cristaux d'isopurpurate de potasse ($C^8H^4KAz^5O^6$), dont la solution teint, sans mordant, en rouge pourpre, les fibres animales. Le sel d'ammoniaque, obtenu par double décomposition avec le chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$), s'appelle encore grenat soluble.

Picrates. — *a*) L'acide picrique précipite les sels de potasse ; le picrate de potasse C^6H^2 $(AzO^2)^3$ ${}_{2.4.6}$ OK cristallise en aiguilles jaunes. Il détone par le choc ou la chaleur. Son potentiel est de 366 tonnes-mètres. S (eau) = 0,004.

b) Le picrate d'ammoniaque [$C^6H^2(AzO^2)^3{}_{2.4.6}OAzH^4$) ne détone, ni par le choc, ni par l'inflammation, mais associé au salpêtre (AzO^3K) (16 salpêtre, 54 de picrate), il forme la poudre picrique plus puissante que la poudre ordinaire, n'offrant pas plus de danger et ne donnant guère de fumée.

Teinture. — L'acide picrique teint la laine et la soie, sans mordant, en jaune brillant.

Fulminates.

FULMINATE DE MERCURE

$CHg(AzO^2)CAz$ = 284 isomère de $(CAzO)^2Hg$.

Propriétés.— Cristaux octaédriques.— Inodore. — Saveur métallique. — Très instable.

Peu soluble dans l'eau. — Détone à 200° ou par le moindre choc, même par un simple frottement.

Préparation. — Dans une solution refroidie de 1gr. de mercure dans 10cc d'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$), on ajoute, peu à peu, 15cc d'alcool à 90°, en agitant constamment. On chauffe au bain-marie, jusqu'à ce qu'il se produise d'épaisses vapeurs blanches. Il se dépose, par refroidissement, 1g 25 de fulminate qu'on lave et qu'on conserve dans l'eau. On en prélève 1-2 centigrs qu'on sèche et qu'on fait détoner par le choc.

FULMINATE D'ARGENT.

$$C\,Ag^2\,(AzO^2)CAz = 300$$

Propriétés. — Cristallise en aiguilles. — Peu soluble dans l'eau ; soluble dans l'ammoniaque (AzH^3). — Plus explosif que le précédent.

Préparation.— On dissout, de même, 1gr. d'argent (soit une pièce de 0,20) dans 10cc d'acide azotique ($A^2O^5.4H^2O$) et on ajoute, peu à peu, à la solution refroidie, 20cc d'alcool (C^2H^6O).

On ne doit pas faire détoner plus de 1-2 centig., à la fois.

CACODYLE ou *liqueur fumante de Cadet.*

Propriétés. — C'est un mélange d'arséniure de méthyle $(CH^3)^2$ As ou cacodyle proprement dit et de l'oxyde de ce radical $[(CH^3)^2As]^2O$ qui en constitue la plus grande partie. Ce corps est un liquide incolore, transparent, oléagineux, à odeur fétide. Il répand d'épaisses fumées à l'air et peut même s'y enflammer spontanément. — Solide à — 6° ; E = 170°.

Préparation. — On chauffe, au bain de sable, dans une cornue en verre vert, un mélange, à parties égales, d'acétate de potasse bien sec ($C^2H^3O^2K$) et d'anhydride arsénieux

(As^2O^3). Les vapeurs sont dirigées dans un flacon tubulé, plongeant dans l'eau froide. On doit décanter la couche inférieure de cacodyle, qui s'est déposée, au moyen d'un siphon, dont la grande branche plonge dans l'eau d'un flacon.

Application. — L'odeur spéciale de ce corps peut être mise à profit pour déceler l'arsenic ou l'acide acétique $C^2H^4O^2$.

CINQUANTE-TROISIÈME LEÇON. — *Acides monoatomiques.* — **Acide méthanoïque ou formique et formiates. — Acide éthanoïque ou acétique.— Ethanoates ou acétates neutres de potasse, de soude, d'ammoniaque, de chaux, de baryte, de cuivre. — Virage du papier albuminé. — Vert de gris. — Acétate neutre et acétate tribasique de plomb. — Extrait de Saturne. — Acétate d'étain (mordant).**

ACIDE FORMIQUE OU MÉTHANOIQUE

$$\begin{matrix} H \\ | \\ CO,OH \end{matrix} = 46$$

Propriétés. — Liquide incolore, fumant à l'air, odeur piquante. $D = 1,223$. — Solide à 0°; $E = 104°$. Miscible à l'eau et à l'alcool. — Réducteur.

Préparation. — (*Lorin*). Dans un ballon de 500^{cc}, adapté à un réfrigérant de Liebig, à la suite duquel se place un récipient refroidi, on chauffe, au bain-marie, à 90°, un mélange de 50^{cc} de glycérine ($C^3H^5,3HO$) et $30^{gr.}$ d'acide oxalique ($C^2O^4H^2$). Quand la réaction est achevée, on ajoute encore, à plusieurs reprises, $C^2O^4H^2$, par $15^{gr.}$ à la fois.

On neutralise à chaud, incomplètement, l'acide distillé par du carbonate de plomb (CO^3Pb) ou de l'oxyde (PbO). On obtient du formiate, qu'on fait cristalliser et qu'on décompose ensuite par un courant d'acide sulfhydrique (H^2S), à 120°. On obtient ainsi l'acide pur.

$$C^2O^4H^2 = CO^2 + CO^2H^2$$

FORMIATES.

Généralement solubles dans l'eau. — Ils réduisent les sels d'argent et de mercure. — Ils se décomposent à chaud par l'acide sulfurique (SO^4H^2).

On les prépare, en neutralisant l'acide par l'ammoniaque (AzH^3), le carbonate de potasse (CO^3K^2), le carbonate de soude (CO^3Na^2), le carbonate de baryte (CO^3Ba), etc.

Les *formiates d'ammoniaque* (CHO^2AzH^4) et de *potasse* (CHO^2K) sont déliquescents ; surtout le second, qui est difficilement cristallisable.

Le *formiate de soude* (CHO^2Na) est efflorescent ; pour obtenir une belle cristallisation, on concentre sa solution bouillante à 1,26 en été, à 1,21 en hiver. — $S = 0,5$.

Le *formiate de baryte* $(CHO^2)^2Ba$ cristallisé en prismes orthorhombiques anhydres de sa solution aqueuse, qu'on concentre à 1,28 à l'ébullition. Il est insoluble dans l'alcool.

Le *formiate de calcium* $(CHO^2)^2Ca$ se dissout dans 10 fois son poids d'eau. — Insoluble dans l'alcool.

Le *formiate de plomb* $(CHO^2)^2Pb + H^2O$ perd H^2O à l'ébullition. — $S = 0,027$. Insoluble dans l'alcool et l'éther.

ACIDE ACÉTIQUE OU ÉTHANOIQUE.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO\text{-}OH = 60 \end{array}$$

Propriétés. — L'acide acétique, ou vinaigre radical, cristallise en lames hexagonales, au maximum de concentration.

F = 16°; E = 118°; D = 1,08; odeur vive et piquante ; corrosif. — soluble dans l'eau en toutes proportions. — Dissout le camphre et les résines.

Préparation. — On chauffe à 240°, de l'acétate de cuivre [$(C^2H^3O^2)^2Cu$] ou verdet, dans une cornue communiquant avec un ballon, tubulé, plongeant dans l'eau froide. Le liquide condensé est de l'acide acétique ($C^2H^4O^2$) mélangé de propanone (C^3H^6O) ; on l'en sépare par distillation.

ACÉTATES OU ÉTHANOATES.

Généralement solubles. — Décomposables au rouge. — On les obtient, soit par action de $C^2H^4O^2$ sur les oxydes ou les carbonates, soit, par double décomposition entre l'acétate de plomb [$(C^2H^3O^2)^2 Pb$] et un sulfate.

ACÉTATE NEUTRE DE POTASSE.

$$C^2H^3O^2K = 98$$

Propriétés. — Déliquescent. — Cristallise difficilement. $S^{15} = 1,9$; $S (éb^s) = 8$; S^{15} (alcool) = 0,3; insoluble dans l'éther.

Préparation. — On dissout du carbonate de potasse (CO^3K^2) dans $C^2H^4O^2$ et on concentre. — Ce sel est employé en médecine.

ACÉTATE NEUTRE DE SOUDE.

$$C^2H^3O^2Na + 3\,H^2O = 136$$

Propriétés. — Cristallise en prismes rhomboïdaux. — $S^{15} = 0,28$; S, éb^on = 2,04; S (alcool) = 0,45; F = 510; E = 120.

Préparation. — On l'obtient, par l'action de $C^2H^4O^2$ brut sur le carbonate de soude CO^3Na^2. — On concentre la solution à 1,18 bouillant.

Usages. — Médecine. — Antiseptique. — La solution ayant une grande capacité calorifique est employée pour les chaufferettes.

Virage des épreuves photographiques. — On emploie, pour le virage des épreuves photographiques sur papier albuminé, la solution suivante : eau distillée 1000^{cc}, acétate de soude $30^{gr.}$, chlorure d'or $1^{gr.}$; cette solution doit être préparée au moins douze heures avant d'en faire usage.

ACÉTATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.

$$C^2H^3O^2.AzH^4 = 77$$

Propriétés. — Sel blanc déliquescent. — Très soluble dans l'eau. — Soluble dans l'alcool. — Se décompose par la chaleur.

Préparation. — On sature d'ammoniaque (AzH^3) l'acide acétique ($C^2H^4O^2$) cristallisé ; on concentre à 1,10 bouillant. On obtient ainsi facilement des acétates acides.

Usage. — On l'emploie en médecine, sous forme liquide ($d = 1{,}036$), comme stimulant, sous le nom d'esprit de Mindérérus.

ACÉTATE NEUTRE DE CHAUX.

$$(C^2H^3O^2)^2Ca + H^2O = 176$$

Propriétés. — Cristallise en aiguilles. — $S = 0{,}23$; $S\ (alcool) = 0{,}04$.

ACÉTATE NEUTRE DE BARYTE

$$(C^2H^3O^2)^2Ba + H^2O = 273$$

Propriétés. — Cristallise en prismes. — Perd H^2O à 100°. — $S^{15} = 0{,}08$; $S^{éb} = 0{,}96$; $S\ (alcool) = 0{,}01$; insoluble dans l'éther.

Préparation. — Les acétates de chaux et de baryte s'obtiennent, en neutralisant l'acide acétique brut ou pyroligneux par de la chaux (CaO) ou du carbonate de baryte (CO^3Ba).

ACÉTATE NEUTRE DE CUIVRE ou *verdet.*

$$(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O = 199$$

Propriétés. — Prismes obliques d'un vert bleuâtre foncé. — $S^{15} = 0,07$; $S^{éb.} = 0,2$; S (alcool) $= 0,07$; insoluble dans l'éther.

Préparations. — 1. — On dissout le sous-acétate de cuivre (vert de gris), ou l'oxyde de cuivre (CuO), ou le carbonate (CO^3Cu), dans l'acide acétique ($C^2H^4O^2$).

2. — On précipite une solution de sulfate de cuivre (SO^4Cu) par une solution d'acétate de plomb [$(C^2H^3O^2)^2Pb$], ou d'acétate de calcium ou de baryum. On concentre à 1,036 bouillant.

Applications. — Le verdet est employé comme couleur à l'huile ou à l'aquarelle, pour la préparation du vert de Schweinfurt, en médecine, en teinture et en impression.

VERT DE GRIS ou *verdet de Montpellier.*

$$(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO,H^2O + 5H^2O$$

Préparation. — On abandonne à l'air du cuivre mouillé d'acide acétique ($C^2H^4O^2$). Quand la couche est suffisamment épaisse, on la détache, on la pétrit avec du vinaigre et on la moule.

Il a les mêmes usages que le précédent.

ACÉTATE NEUTRE DE PLOMB ou *sel de Saturne.*

$$(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O = 378$$

Propriétés.— Prismes rhomboïdaux. $F = 75°$; $S^{15} = 0,66$; $S^{éb} = 2$. Soluble dans l'alcool. — Insoluble dans l'éther. — Efflorescent. — Saveur sucrée, puis astringente.

Préparation. — On dissout la litharge (PbO) dans l'acide acétique ($C^2H^4O^2$) ; on concentre à 1,41 bouillant.

Usages.— L'acétate neutre de plomb sert à préparer l'acétate d'alumine et le chromate de plomb. On l'emploie en médecine.

ACÉTATE TRIBASIQUE DE PLOMB.

$$(C^2H^3O^2)^2Pb + 2PbO + H^2O.$$

Propriétés. — Cristallise en fines aiguilles. — Soluble dans l'eau.

Préparation. — 1. — On l'obtient en chauffant, dans une capsule, une solution de 30gr. d'acétate neutre [$(C^2H^3O^2)^2Pb$] avec 35gr. de massicot (PbO).

2. — On peut encore le préparer en ajoutant de l'ammoniaque (AzH^3) à une solution d'acétate neutre.

Application.—On l'emploie dans la fabrication de la céruse.

EXTRAIT DE SATURNE.

Solution renfermant plusieurs acétates basiques de plomb, principalement le tribasique. — Toxique.

Préparation. — (*Codex*). On chauffe, doucement, au bain-marie, 75cc. d'eau distillée additionnée d'acétate neutre de plomb [$(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O$] cristallisé ; on ajoute, après solution complète du sel, 10gr. de litharge (PbO) et on continue à chauffer, en agitant jusqu'à disparition de cet oxyde. On filtre et on conserve dans des flacons bouchés, à l'abri de l'air ($d = 1,32$).

Applications. — L'eau blanche des pharmacies s'obtient en mélangeant 20cc de la solution précédente de sous-acétate de plomb avec 980cc d'eau ordinaire.

ACÉTATE D'ÉTAIN.

$(C^2H^3O^2)^2Sn.$

Préparation. — Ce sel, quelquefois employé comme mordant pour le coton, se prépare en solution, au moment d'en faire usage, en traitant une solution de sel d'étain (Cl^2Sn) par l'acétate de plomb [$(C^2H^3O^2)^2Pb$]. — Il est très instable.

CINQUANTE - QUATRIÈME LEÇON. — Acétates neutre et basiques d'alumine. — Mordants d'alumine. — Sulfo-acétates d'alumine. — Acétate de fer. — Applications en teinture. — Acétates neutre et basiques de chrome. — Sulfo-acétate de chrome. — Applications en teinture et impression. — Acétates de méthyle et d'éthyle.

Acide propanoïque ou propionique. — Acide propanol-2-oïque ou lactique. — Acide butanoïque ou butyrique normal.

ACÉTATE D'ALUMINE.

$(C^2H^3O^2)^6\,Al^2 = 408$

Propriétés. — Sel déliquescent, qu'on ne peut obtenir solide qu'en évaporant sa solution à une basse température.

Préparation. — L'acétate normal $(C^2H^3O^2)^6Al^2$ peut se préparer en dissolvant de l'alumine gélatineuse (Al^2O^3) dans un excès d'acide acétique ($C^2H^4O^2$) bouillant.

On l'obtient encore en précipitant le sulfate d'alumine ou l'alun par l'acétate de plomb ou de baryum.

$$(SO^4)^3Al^2, 18H^2O + 3[(C^2H^3O^2)^2\,Pb, 3H^2O]$$
$$= (C^2H^3O^2)^6\,Al^2 + 3SO^4Pb + 27H^2O$$

On peut débarrasser la liqueur, complètement, du sulfate de plomb (SO^4Pb), qu'elle contient en solution, par un courant d'acide sulfhydrique (H^2S) ou par une solution d'acétate de baryte [$(C^2H^3O^2)^2Ba + H^2O$].

D'après *Walter Crum*, en évaporant à sec et à basse température, la solution d'acétate normal, on obtient une masse gommeuse dont la formule est :

$$(C^2H^3O^2)^4\,Al^2(OH)^2 + 8H^2O.$$

Il résulte des expériences de MM. *Liechti et Suida*, qu'en ajoutant, à une solution d'acétate saturé, des quantités croissantes de carbonate alcalin, on obtient des solutions d'acétates basiques, d'après les équations suivantes :

$$(C^2H^3O^2)^6Al^2 + CO^3NaH = (C^2H^3O^2)^5Al^2OH + C^2H^3O^2Na + CO^2$$
$$\text{»} \quad +2 \quad \text{»} \quad = (C^2H^3O^2)^4Al^2(OH)^2 + 2 \quad \text{»} \quad +2 \text{»}$$
$$\text{»} \quad +3 \quad \text{»} \quad = (C^2H^3O^2)^3Al^2(OH)^3 + 3 \quad \text{»} \quad +3 \text{»}$$
$$\text{»} \quad +4 \quad \text{»} \quad = (C^2H^3O^2)^2Al^2(OH)^4 + 4 \quad \text{»} \quad +4 \text{»}$$

Les solutions récentes d'acétate d'alumine, obtenues par double décomposition d'une solution de sulfate d'alumine, contenant 200gr. par litre, ne sont précipitées ni par chaleur, ni par la dilution, mais, avec le temps et l'action de la lumière, elles se décomposent en déposant de l'alumine (Al^2O^3). Les solutions d'acétates basiques sont précipitées par la chaleur, d'autant plus facilement qu'elles sont plus basiques et plus concentrées, mais elles ne précipitent par la dilution, que si elles contiennent des sulfates, ce qui est le cas général.

Une solution d'acétate normal, préparé avec 200gr. $(SO^4)^3Al^2$ $18H^2O$ par litre cède au coton 50% d'alumine ($Al^2O^3, 3H^2O$) ; dans les mêmes conditions, le sulfate basique $(C^2H^3O^2)^4Al^2(OH)^2$ cède presque la totalité.

SULFOACÉTATES D'ALUMINE.

On prépare des sulfoacétates d'alumine, en se servant d'acétate de plomb $[(C^2H^3O^2)^2Pb.\ 3H^2O]$, en quantité insuffisante pour une précipitation complète.

$$(SO^4)^3\ Al^2.\ 18\ H^2O + 2[(C^2H^3O^2)^2\ Pb.3H^2O] = SO^4\ (C^2H^3O^2)^4\ Al^2 + 2\ SO^4\ Pb + 24\ H^2O$$

$$2\ (SO^4)^3\ Al^2.\ 18\ H^2O + 3\ [(C^2H^3O^2)^2\ Pb.\ 3\ H^2O] + 2CO^3NaH = 2\ SO^4\ (C^2H^3O^2)^3 Al^2\ (OH) + 3SO^4\ Pb + SO^4Na^2 + 45H^2O + 2CO^2.$$

$$(SO^4)^3\ Al^2.\ 18\ H^2O + [(C^2H^3O^2)^2\ Pb.\ 3H^2O] + 2\ CO^3NaH = (SO^4)\ (C^2H^3O^2)^2\ Al^2\ (OH)^2 + SO^4Pb + SO^4Na^2 + 21\ H^2O + 2CO^2.$$

$$(SO^4)^3\ Al^2.18\ H^2O + C^2H^4O^2 + 4\ CO^3NaH = (SO^4)\ (C^2H^3O^2)\ Al^2\ (OH)^3 + 2\ SO^4Na^2 + 19\ H^2O + 4CO^2.$$

D'après *D. Kœchlin*, les nuances ne changent pas, quand la proportion d'acétate varie de 75 à 125 pour 100 d'alun ; mais au-dessous de 75, elles deviennent plus faibles. De même, en faisant varier seulement la proportion d'alun, il a trouvé que le mordant le plus fort devait renfermer 4 d'alun pour 3 d'acétate (100 alun, 75 acétate). Dans ces conditions, on obtient un sulfoacétate, la précipitation complète exigeant 4 d'alun pour 5 d'acétate (100 alun, 125 acétate).

Mordant pour rouge. — On fait dissoudre 50 grs d'alun $[(SO^4)^3\ Al^2 + SO^4K^2 + 24H^2O]$ ou 40 gr. de sulfate d'alumine $[(SO^4)^3\ Al^2]$ dans 200cc d'eau ; on ajoute 5gr. de carbonate de soude $(CO^3Na^2 + 10H^2O)$ et 50gr. d'acétate de plomb $[(C^2H^3O^2)^4Pb + 3H^2O]$. On filtre la liqueur de densité 1,09.

On ajoute, quelquefois, au mordant rouge, de la glycérine ou du chlorure de zinc, pour éviter qu'il se dessèche trop rapidement sur le tissu.

Mordant pour jaune. — Même préparation, en diminuant la quantité de carbonate de soude ($CO^3Na^2 + 10H^2O$).

Mordant ordinaire. — On emploie 30 gr. d'alun ou 24 gr. de sulfate d'alumine, 30 gr. d'acétate de plomb et 50 cc d'eau ; la liqueur a la densité 1,1.

Teinture et impression. — *Coton.* — On emploie les acétates et sulfoacétates dans l'impression. On imprime, on vaporise, on passe à la chambre d'oxydation, puis, pendant quelques instants, dans le bain de dégommage contenant une solution chaude d'arséniate, phosphate ou silicate de soude, ou de la craie, etc. On peut aussi enlever l'épaississant par un séjour de 1 à 2 heures dans un bain de son.

Les acétates d'alumine sont aussi employés dans la teinture en rouge turc.

ACÉTATE DE FER.

$$(C^2H^3O^2)^2\,Fe = 174$$

Préparations. — 1. — On l'obtient, en précipitant le sulfate de fer (SO^4Fe) par l'acétate de plomb [$(C^2H^3O^2)^2\,Pb.3H^2O$]. La solution obtenue s'altère rapidement, avec dépôt d'acétate basique.

2. — On obtient un acétate impur ou pyrolignite neutre, en saturant l'acide acétique ($C^2H^4O^2$) brut (1,02-1,04) par de la tournure de fer. — La densité varie de 1,1 à 1,5.

Coton. — Très employé en impression pour noirs, pourpres, etc., de la même manière que le précédent. Mais, on lui ajoute souvent de l'anhydride arsénieux (As^2O^3) ou un arsénite alcalin dans le but d'en retarder et d'en régulariser l'oxydation. Jusqu'à la densité 1,03, il donne du noir avec l'alizarine ; avec une densité moindre, il donne des pourpres et lilas. (*Hummel*).

Soie. — Sert dans la teinture en noir bleu et pour la charge.

D'après *Hummel*, la soie grège passe en tannin à 100 %, à 40° — 50°, puis dans un bain de pyrolignite de fer (1,06-1,07) à 50°-60°, finalement on l'expose à l'air. On peut répéter ces opérations de 2 à 15 fois, en ayant soin de maintenir le pyrolignite neutre et au même degré de concentration. — La matière gagne ainsi de 0,3 à 4 fois son poids.

ACÉTATE DE CHROME.

$$(C^2H^3O^2)^6Cr^2 = 222$$

Préparation. — On précipite une solution d'acétate neutre de plomb $[(C^2H^3O^2)^2\ Pb.\ 3\ H^2O]$ par une solution de sulfate de chrome ou d'alun de chrome.

$$(SO^4)^4\ Cr^2K^2.24\ H^2O + 3\ [(C^2H^3O^2)^2\ Pb.\ 3\ H^2O] = (C^2H^3O^2)^6Cr^2 + 3\ SO^4\ Pb + SO^4K^2 + 33\ H^2O$$

On obtient des acétates basiques, par l'addition de carbonate alcalin à l'acétate neutre, ou bien en précipitant les sulfates basiques de chrome.

La solution d'acétate de chrome ne précipite pas par la chaleur ; les alcalis, carbonates et silicates, l'acide sulforicinique ne la précipite qu'à l'ébullition.

Les solutions d'acétates basiques ne sont pas dissociées par la dilution. Seul, le plus basique $(C^2H^3O^2)^3Cr^2(OH)^3$ se dissocie à 80°-90° ; ce dernier cède à la fibre 66 % de sesquioxyde de chrome (Cr^2O^3) tandis que l'acétate neutre ne cède que 8 % (*Liechti et Suida*).

SULFO-ACÉTATE DE CHROME.

Préparation. — On ajoute, à une solution d'alun de chrome $[(SO^4)^4\ Cr^2K^2,\ 24H^2O]$, une quantité d'acétate neutre insuffisante pour une précipitation complète.

Ces solutions présentent, à peu près, les mêmes propriétés que celles d'acétate neutre.

NITRO-ACÉTATE DE CHROME.

Préparation. — On dissout 50gr. de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$) dans 100cc d'eau chaude ; on ajoute 50cc d'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$) (d = 1.32) ; puis, après refroidissement, 12cc glycérine ($C^3H^5.3HO$) et, peu à peu, 64cc d'acide acétique ($C^2H^4O^2$). On concentre ; de l'azotate de potasse (AzO^3K) se sépare par refroidissement.

Teinture et impression. — *Coton.* — Les acétates et nitro-acétates de chrome sont très employés pour les couleurs d'application par vaporisage, les noirs, bruns, olives, etc. On peut aussi, d'après *Kœchlin*, opérer par précipitation, comme suit : on passe en sulforicinate d'ammoniaque à 10 %, puis en sel de chrome et, après lavage et séchage, en carbonate de soude (CO^3Na^2) à 10 %, à l'ébullition.

ACÉTATE DE MÉTHYLE.

$$C^2H^3O^2.\ CH^3 = 74$$

Propriétés. — Liquide à odeur éthérée. — E = 56° ; D = 0.956. Soluble dans l'eau ; miscible à l'alcool et à l'éther.

$$t = 229{,}8\ ;\ \omega = 57{,}6$$

Préparation. — On distille un mélange de 50gr. d'acétate de plomb $(C^2H^3O^2)^2\,Pb.3H^2O$ desséché, 12cc d'alcool méthylique (CH^4O) et 10cc d'acide sulfurique (SO^4H^2) ; le liquide obtenu, agité avec de la chaux éteinte, est séché sur le chlorure de calcium (Cl^2Ca) et rectifié.

ACÉTATE D'ÉTHYLE ou *éther acétique.*

$$C^2H^3O^2.\ C^2H^5 = 88$$

Propriétés. — Liquide incolore, odeur éthérée. E = 77° ; D = 0,907 ; S = 0,09. — Soluble dans l'alcool et l'éther.

$$t = 239{,}8\ ;\ \omega = 42{,}6$$

Préparation. — On distille un mélange de 50gr. d'acétate de soude ($C^2H^3O^2Na$) desséché, 40cc d'alcool ordinaire (C^2H^6O) à

95°, 35cc d'acide sulfurique (SO^4H^2). Le liquide distillé est agité avec une solution de chlorure de calcium (Cl^2Ca), décanté puis séché sur Cl^2Ca, enfin rectifié au bain-marie.

ACIDE PROPANOIQUE OU PROPIONIQUE

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \quad = 74 \\ | \\ CO\text{-}OH \end{array}$$

Propriétés. — Liquide huileux. — Odeur de choux aigre. D = 0,996 ; F = — 21° ; E = 140°. Miscible à l'eau.

Préparation. — Dans un col droit de 500cc, maintenu par un bain-marie à 10°, on introduit 50gr. de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$) pulvérisé, 200cc d'eau et 3cc d'acide sulfurique (SO^4H^2). Après solution, on ajoute, goutte à goutte, un mélange froid de 60cc d'eau, 32cc de SO^4H^2, 20cc de propanol (C^3H^7OH). On distille, à consistance sirupeuse, et on neutralise le liquide distillé par la potasse caustique (KHO). Le propanoate ou propionate de potasse formé est additionné, lentement, de $^1/_4$ à $^1/_2$ cc d'acide sulfurique par gramme, puis le mélange est porté à 80°. L'acide propanoïque, mélangé de bisulfate de potasse (SO^4KH), se solidifie à la surface, on le recueille et on le distille.

ACIDE PROPANOL-2-OIQUE OU LACTIQUE.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH\text{-}OH = 90 \\ | \\ CO\text{-}OH \end{array}$$

Propriétés. — Liquide sirupeux, saveur acide. D = 1,25. Miscible à l'eau et à l'alcool. — Se décompose à l'ébullition.

Préparation. — On abandonne, à une température de 30°-35°, un mélange de 120gr. de glucose ($C^6H^{12}O^6$), 520cc d'eau, 160cc de lait aigri, 4gr. de vieux fromage et 60gr. de craie pulvé-

risée. Au bout de 8 jours, le tout s'est pris en une masse de lactate de chaux, qu'on sépare et qu'on purifie par cristallisation, en concentrant la solution à 1,06 bouillant. Le lactate de chaux est ensuite décomposé exactement par l'acide sulfurique (SO^4H^2) étendu ou par l'acide oxalique ($C^2O^4H^2$).

On obtient l'acide plus pur, en le convertissant en lactate de zinc ; pour cela on sature la solution bouillante par le carbonate de zinc (CO^3Zn) précipité. On filtre et on laisse refroidir. Le lactate de zinc cristallise ; en décomposant sa solution par l'acide sulfhydrique (H^2S), on obtient du sulfure de zinc ($Zn S$) et de l'acide lactique qui reste en solution. On concentre au bain-marie.

ACIDE BUTANOIQUE OU BUTYRIQUE NORMAL.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO\text{-}OH \end{array} = 88$$

Propriétés. — Liquide incolore, oléagineux. — Odeur piquante ;— D = 0,9886. E = 160°. — Miscible à l'eau.

Préparation. — On l'obtient par la fermentation du lactate de calcium, en présence d'un excès de craie, de phosphates et d'une matière azotée. Le mélange de la préparation précédente, abandonné pendant 5 à 6 semaines à 30°-35°, redevient fluide après fermentation ; à ce moment, il renferme en solution du butyrate de calcium $(C^4H^7O^2)^2Ca$. On additionne la masse d'un volume d'eau égal au sien ; on filtre, on précipite la chaux (CaO) par une solution de carbonate de soude (CO^3Na^2), on filtre encore et on concentre ; le butyrate de soude ($C^4H^7O^2Na$) obtenu est décomposé par l'acide sulfurique (SO^4H^2) ; l'acide butyrique ($C^4H^8O^2$), séparé par décantation, est rectifié.

CINQUANTE-CINQUIÈME LEÇON. — Acides gras. — Acides palmitique, margarique, stéarique, et oléique. — Ensimage de la laine. — Savons. — Savon à l'huile d'olives ou de Marseille. — Savon à l'huile de coco. — Savons insolubles. — Dégras artificiel.
Mordants gras. — Acide sulforicinique et sulforicinates. — Essais de l'huile de ricin. — Application en teinture et impression.

Acides gras.

ACIDE PALMITIQUE.

$$C^{16}H^{32}O^{2} = 256$$

Propriétés — Cristallise en paillettes nacrées. — F = 62° ; E = 340°. — Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther bouillant.

Préparation. — On saponifie l'huile de palme par la potasse caustique (KHO) ; on décompose le savon formé par un acide, on exprime le mélange d'acides gras solides obtenu, et on le purifie, par cristallisations répétées dans l'alcool, jusqu'à ce que le point de fusion soit exactement 62°.

ACIDE MARGARIQUE.

$$C^{17}H^{34}O^{2} = 270$$

Propriétés. — Solide. F = 60°. — Soluble dans l'alcool.

ACIDE STÉARIQUE.

$$C^{18}H^{36}O^{2} = 284$$

Propriétés. — Masse blanche ou cristaux brillants nacrés par évaporation de sa solution alcoolique. D = 1,01 ; F = 69° ; E = 287° (pression 100 m/m). — Très soluble dans l'alcool bouillant.

Préparation. — On saponifie du suif de mouton, par une solution bouillante de soude caustique (NaHO) ; le savon obtenu est traité par un grand excès d'eau, les stéarate et margarate se convertissent en bistéarate et bimargarate, qui se séparent par refroidissement. On les traite par l'alcool bouillant. Le bistéarate cristallise seul par refroidissement ; on le sépare et on le traite par l'acide chlorhydrique (ClH), qui met l'acide stéarique ($C^{18}H^{36}O^{2}$) en liberté.

ACIDE OLÉIQUE.

$C^{18}H^{34}O^{2} = 282$

Propriétés. — Liquide cristallisant en aiguilles. F = 14° ; D = 0.898. Existe dans beaucoup d'huiles végétales.

Préparation. — On saponifie l'huile d'olives par la litharge et l'eau (100^{cc} huile, 100^{cc} eau, 50 litharge), en chauffant jusqu'à ce que le savon de plomb formé n'adhère plus aux doigts mouillés. Ce savon ou emplâtre simple, débarrassé de l'eau qu'il contient, est pulvérisé et épuisé par l'éther [$(C^{2}H^{5})^{2}O$] qui dissout l'oléate et laisse le margarate. Ces sels, décomposés par l'acide chlorhydrique (ClH), fournissent respectivement l'acide oléique ($C^{18}H^{34}O^{2}$) et l'acide margarique($C^{17}H^{34}O^{2}$).

On purifie l'acide oléique séparé, en le traitant par le chlorure de baryum ($Cl^{2}Ba$) et un excès d'ammoniaque (AzH^{3}). Il se forme de l'oléate de baryte ($C^{36}H^{66}O^{4}Ba$), qu'on sèche et qu'on purifie par cristallisations répétées dans l'alcool ($C^{2}H^{6}O$). — On en sépare l'acide, en traitant de nouveau par l'acide chlorhydrique (ClH).

Applications. — *Ensimage de la laine.* L'acide oléique, commercialement désigné sous le nom d'oléine, est un produit secondaire de la fabrication des bougies, dont on fait un grand usage dans la savonnerie et pour l'ensimage des laines. Pour cette dernière application, on emploie ordinairement des émulsions d'oléine ou d'huiles grasses, dans des lessives alcalines.

SAVONS.

Les savons sont des mélanges de sels formés par les acides gras ; ils s'obtiennent, en traitant les corps gras ou éthers de la glycérine, par un oxyde ou un carbonate ; la glycérine est mise en liberté. — Les savons alcalins seuls sont solubles dans l'eau, surtout à chaud ; ils sont également solubles dans l'alcool et l'éther.

SAVON A L'HUILE D'OLIVES OU DE MARSEILLE.

On fait usage d'une lessive forte de soude caustique à 20 % (d = 1,225) et d'une lessive plus faible à 4 % obtenue, en mélangeant 40cc de la première avec 160cc d'eau, (d = 1,045).

Empâtage.— On porte graduellement à l'ébullition, dans une marmite de fonte ou dans une grande capsule de porcelaine, en agitant constamment, un mélange de 50cc d'huile d'olives et de 25 cc de lessive à 4 %.

Saponification. — Dans la liqueur bouillante, on ajoute, en brassant avec soin, 125 cc de la lessive à 20 %, par 3 ou 4 cc à la fois, en continuant la cuisson après chaque addition, jusqu'à ce que la masse commence à monter.

Si la cuisson doit se prolonger encore quelque temps, on ajoutera ensuite de l'eau, au fur et à mesure de l'évaporation, afin de maintenir le volume sensiblement constant.

On reconnaît que la saponification est complète, lorsqu'une prise d'essai se dissout complètement dans l'eau ; la masse doit conserver une réaction alcaline très nette. Le savon est alors abandonné au repos, pendant une dizaine d'heures.

Salage.— Après ce temps, on soutire la lessive mère et on ajoute au savon un mélange de 10cc de lessive à 20 %, 25cc d'eau et 10gr. de sel marin. On maintient, quelque temps, ce mélange à l'ébullition.

Affinage ou mouillage. — Après quelques heures de repos, le savon, séparé de la lessive salée, est fondu avec 25^{cc} de lessive à 4 °/$_0$. On maintient un moment l'ébullition, puis on soutire et on fait bouillir avec 25^{cc} d'un mélange de la même lessive avec son volume d'eau. On soutire une seconde fois et on fait bouillir, à nouveau, avec 25 ^{cc} d'un autre mélange de lessive avec le double de son volume d'eau et ainsi de suite, en augmentant graduellement la proportion d'eau, jusqu'à ce que le savon, en se refroidissant, ne se sépare plus de la lessive.

Moulage. — On laisse reposer, quelque temps, le savon dans la capsule couverte, puis on le transvase, au moyen de cuillers, dans des moules plats.

SAVON DE COCO.

On chauffe à 80°, 50$^{gr.}$ de graisse de coco, à laquelle on ajoute lentement, en brassant avec soin, 35 ^{cc} de lessive de densité 1,225. On continue l'agitation, jusqu'à ce que la masse soit devenue plus fluide et transparente, en ajoutant de l'eau pour maintenir le volume constant. On la transvase alors dans des moules, où elle se solidifie.

Ces savons, pouvant être additionnés de savons mous de qualité inférieure, ou d'eau jusqu'à 75 °/$_0$, conviennent particulièrement pour la fabrication des qualités inférieures à bas prix. On masque souvent l'odeur de coco par l'essence de mirbane.

SAVONS INSOLUBLES.

On les obtient, en précipitant une solution de savon de soude par un sel non alcalin.

Le savon de chaux se forme dans la fabrication des bougies stéariques. Le savon d'alumine peut être employé pour rendre les tissus imperméables et pour le collage du papier.

Le savon de plomb ou emplâtre simple est employé, en médecine, comme véhicule de certains médicaments.

Pour bronzer les objets en plâtre, on se sert d'un mélange de savons de cuivre et de fer.

DÉGRAS ARTIFICIEL.

Préparation. — On agite de l'huile de morue, avec du plomb précipité (d'une solution d'un sel de plomb par une lame de zinc) et de l'azotate de manganèse ($Az^2O^5 . MnO$). On décante et on agite ensuite l'huile avec de la litharge (PbO).

L'huile est devenue épaisse et visqueuse ; elle a augmenté de 8 % de son poids ; elle s'émulsionne facilement à l'eau et s'incorpore aisément dans la peau.

MORDANTS GRAS.

On emploie, dans la teinture du coton, de l'huile d'olives ou plutôt de l'huile de ricin, l'une ou l'autre rendue soluble par un traitement à l'acide sulfurique (SO^4H^2).

L'huile d'olives est constituée essentiellement par la trioléine $C^3H^5(OC^{18}H^{33}O)^3$, sel de l'acide oléique $C^{18}H^{33}O . OH$; elle renferme également de la tripalmitine $C^3H^5 (OC^{16}H^{31}O)^3$ qui se sépare de l'huile par un abaissement de température.

L'huile de ricin consiste, principalement, dans le composé $C^3H^5(OC^{18}H^{32}O^2)^3$ de glycérine et d'acide oxyoléique ou ricinique $C^{17}H^{32} {<}^{CO^2H}_{OH}$, à la fois acide et alcool. L'acide ricinique ou ricinoléique peut donner, sous l'influence des déshydratants, des acides condensés :

acide diricinique $C^{17}H^{32}C {<}_{OH} \overset{CO^2}{CO^2H} {>} C^{17}H^{32}$. — Acide triricinique $OH . C^{17}H^{32}CO^2 . C^{17}H^{32}CO^2 . C^{17}H^{32} . CO . OH$.

Acide pentaricinique $OH . C^{17}H^{32} . CO^2 . C^{17}H^{32} . CO^2 . C^{17}H^{32} . CO^2 . C^{17}H^{32} . CO^2 . C^{17}H^{32} . CO . OH$.

D'après M. Julliard (*Archives des sc. phys. et nat. de Genève*, août 1890 et mars 1891), l'huile de ricin préparée pour rouge turc, c'est-à-dire traitée par SO^4H^2, pourrait être définie comme suit : les éthers sulfoniques et glycérosulfoniques de l'acide ricinique et de plusieurs acides polyriciniques, mélangés à leurs produits de décomposition, parmi lesquels l'acide ricinoléique prédomine.

L'éther glycéro sulfonique de l'acide diricinique, par exemple, aurait pour formule

$$CO.OH.\ C^{17}H^{32}CO^2.\ C^{17}H^{32}.\ OSO^2.\ OC^3H^5 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

et l'éther glycérosulfonique de l'acide triricinique

$$\begin{array}{l} C^{17}H^{32}.CO.OH \\ | \\ CO^2 \\ | \\ C^{17}H^{32} \\ | \\ CO^2 \\ | \\ C^{17}H^{32}.\ OSO^2.\ OC^3H^5 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \end{array}$$

La composition de ces huiles préparées est très variable, suivant le procédé suivi, cependant en général, elles seraient constituées, en grande partie, par l'acide diricinoléine-sulfurique

$$C^3H^5 \begin{matrix} \diagup OH \\ -CO^2.\ C^{17}H^{32}OH \\ \diagdown CO^2.\ C^{17}H^{32}.\ OSO^2.\ OH \end{matrix}$$

Dans certains cas toutefois, elles renfermeraient plutôt l'acide tri ou l'acide mono ricinoléine-sulfurique.

D'après M. Scheurer Kestner (*B^{ln} Soc. ind. de Mulhouse*, nov. 90-fév. 91), l'huile préparée renfermerait une certaine quantité, $^1/_3$ environ, de composé non sulfuré insoluble, mais soluble dans le composé sulfoné hydraté qui constituerait l'autre partie. Ce composé insoluble serait probablement l'un des acides polyriciniques ; il donnerait l'avivage carminé et l'autre l'avivage jaunâtre.

Préparation. — On incorpore lentement, en agitant constamment et en ayant soin de ne pas dépasser une température de 35° à 40°, (autrement l'acide ricinoléique se décomposerait avec formation d'acides valérianique et œnanthylique) 15cc d'acide sulfurique (SO^4H^2) (la proportion peut varier de 8cc à 20cc) à 50cc d'huile de ricin. On laisse, en repos, 12 à 24 heures.

On lave ensuite le produit, d'abord avec 200cc d'eau à 40°, puis une seconde et une troisième fois avec 200cc d'une solution de sulfate de soude (SO^4Na^2) (25 à 50grs.) à 40°.

Enfin, on neutralise partiellement l'huile à la soude (NaHO), ou de préférence à l'ammoniaque (AzH^3) et on la dilue avec de l'eau, de manière que le produit contienne 45 à 50% de corps gras. Sa densité doit varier de 1,035 à 1,017.

Essai de l'huile de ricin. — Dans un tube à essais, on mélange, en agitant vivement, 5cc d'huile de ricin avec 3cc du réactif suivant : alcool (C^2H^6O) 100cc ; azotate d'argent (AzO^3Ag) 4gr. ; acide azotique (AzO^3H) 1/2 cc et on maintient le tout au bain-marie à 100°, pendant 5 minutes. Si l'huile de ricin est pure, elle ne devra pas prendre de coloration rougeâtre.

Teinture et impression. — *Coton.* — L'huile de ricin préparée et le sulforicinate d'ammoniaque sont employés pour fixer les mordants d'alumine ou de fer ou comme mordants pour les colorants basiques dérivés du goudron. — Ils donnent des nuances plus vives que l'acide tannique, mais moins résistantes aux solutions savonneuses bouillantes. On en fait également usage en impression, pour accroître la solidité et l'éclat des couleurs vapeur d'alizarine ou d'aniline, contenant de l'acide tannique.

CINQUANTE-SIXIÈME LEÇON. — Acides polyatomiques. — Acide éthanedioïque ou oxalique. — Application en teinture et impression. — Noir direct sur laine. — Oxalates. — Sel d'oseille. — Oxalates neutres de potasse et d'ammoniaque. — Oxalate d'antimoine. — Oxalate double d'antimoine et de potasse. — Oxalate d'étain. — Oxalates de méthyle et d'éthyle.

Acide butanedioïque ou succinique. — Acide butanoldioïque ou malique.

Acides Polyatomiques.

ACIDE OXALIQUE.

$$\begin{array}{l} CO-OH. \\ \mathrm{I} \\ CO-OH + 2H^2O = 126 \end{array}$$

Propriétés. — Cristaux prismatiques, incolores, translucides. — Saveur aigre et piquante. — $S_0 = 0{,}052$; S_{20} ; $= 0{,}139$; $D = 1{,}63$; $F = 100^\circ$. Se décompose partiellement à l'ébullition.

Préparations. — 1. — On chauffe, au bain-marie à 50°, un mélange de 40gr. d'amidon ($C^6H^{12}O^6$),200cc d'acide azotique ($Az^2O^5 . 4H^2O$) (1,33) et 100cc d'eau, dans un ballon muni d'un tube pour l'échappement des gaz à l'extérieur. Lorsque la réaction est achevée, on élève la température pour réduire le volume par évaporation à 50cc, les cristaux de $C^2O^4H^2$ se déposent par refroidissement. On les reprend par l'eau et on concentre la solution à 1,09 bouillant.

2. — (*Préparation industrielle*). — On chauffe un mélange bien agité de 50grs. de sciure de bois, avec une lessive alcaline, (1,44) contenant 40grs. de potasse caustique (KHO) et 60gr. de soude caustique (NaHO). La masse poreuse obtenue, traitée d'abord par l'eau froide, cède ensuite à l'eau bouillante de l'oxalate de soude ($C^2O^4Na^2$) qui est converti en oxalate de

chaux (C^2O^4Ca) par un lait de chaux. L'oxalate de chaux lavé est traité par l'acide sulfurique (SO^4H^2) étendu et la solution concentrée par évaporation.

3. — On l'obtient anhydre, en le faisant cristalliser dans SO^4H^2 ; on prend 20gr. de $C^2O^4H^2$ pour 125cc de SO^4H^2.

Applications en teinture et impression. — L'acide oxalique et le sel d'oseille sont employés comme rongeants en impression. On en fait également usage pour blanchir la paille, pour dissoudre le bleu de Prusse (encre bleue), pour dissoudre la laque de campêche, dans la production de noirs directs sur laine, avec mordant de fer ou de chrome.

Noir direct sur laine. — Le bain de teinture pour 100kgs. de laine se compose comme suit ; 3000litres d'eau, 40-60kgs. de bois de campêche, 5 à 6kgs. de sulfate de fer, 3kgs. d'acide oxalique ou de sel d'oseille. Le sulfate ferreux seul, donnant des nuances un peu ternes, il est bon d'y ajouter un peu de sulfate de cuivre (SO^4Cu), soit 1 à 2kgs.. — On teint à 100°, pendant 1 heure 1/2.

Le bain doit avoir une couleur d'un brun terne, lorsqu'il contient suffisamment d'acide pour dissoudre entièrement la laque colorante. — Son acidité tendant à augmenter par l'usage, il est nécessaire de la neutraliser partiellement, de temps en temps, par addition de carbonate de soude.

La teinture au campêche, en un seul bain, s'applique avantageusement aux laines peignées, pour lesquels l'uni de la nuance n'est pas nécessaire ; d'autre part, la laine se file plus facilement qu'après le mordançage ordinaire au bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$).

Oxalates. — Les oxalates alcalins sont solubles et se préparent en saturant l'acide oxalique ($C^2O^4H^2$) par une base ou un carbonate ; les autres sont généralement insolubles et se préparent par double décomposition. Les oxalates sont décomposés, par la chaleur, en CO, CO^2 et base.

OXALATE NEUTRE DE POTASSE.

$$\begin{array}{l} CO - OK \\ | \\ CO - OK \end{array} + H^2O = 166$$

Propriétés. — Perd H^2O à 160°. — S = 0,33. — Insoluble dans l'alcool et l'éther.

Préparation. — On sature l'acide oxalique ($C^2O^4H^2$) par la potasse (KHO) ou le carbonate de potasse (CO^3K^2) et on concentre à 1,26 bouillant.

SEL D'OSEILLE.

C'est un mélange de bioxalate $\begin{array}{l} CO - OK \\ | \\ CO - OH \end{array}$ et

de quadroxalate de potasse $\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + \begin{array}{l} CO.OK \\ | \\ CO.OH \end{array}$

OXALATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.

$$\begin{array}{l} CO.OAzH^4 \\ | \\ CO.OAzH^4 \end{array} + H^2O = 142$$

Propriétés. — S = 0,33. — Insoluble dans l'alcool et l'éther.

Préparation. — On le prépare, en saturant l'acide oxalique ($C^2O^4H^2$) par l'ammoniaque (AzH^3) ; on concentre à 1.04 bouillant.

Usage. — Réactif de la chaux.

OXALATE D'ANTIMOINE.

$$(C^2O^4)^3 Sb^2 = 504$$

Préparation — On dissout de l'oxyde (Sb^2O^3) ou du sulfure (Sb^2S^3) d'antimoine, dans une solution chaude d'acide oxalique ($C^2O^4H^2$), et on évapore à siccité.

OXALATE DOUBLE D'ANTIMOINE ET DE POTASSE.

$(C^2O^4)^3 SbK^3 + 6H^2O = 609$

Propriétés. — Petits cristaux, solubles dans l'eau.

Préparation. — On sature une solution bouillante de sel d'oseille par de l'oxyde d'antimoine (Sb^2O^3), récemment précipité. On filtre à chaud, le sel cristallise par refroidissement.

Usage. — L'oxalate d'antimoine et l'oxalate double, d'un prix moins élevé que l'émétique, sont quelquefois employés, à sa place, en teinture.

OXALATE D'ÉTAIN.

$C^2O^4Sn = 206$

Préparation. — On ajoute, peu à peu, en agitant, 5 gr. de craie (CO^3Ca) pulvérisée, à une solution de 60 gr. de sel d'étain (Cl^2Sn) de densité 1,075. — Le sel déposé est dissous dans 200 cc d'une solution d'acide oxalique ($C^2O^4H^2$), à 10 %, à la température de 50°.

Usage. — On emploie l'oxalate d'étain en teinture.

OXALATE DE MÉTHYLE.

$C^2O^4 2CH^3 = 118$

Propriétés. — Cristaux tabulaires. D = 1.17 ; F = 50° ; E = 164°.

Peu soluble ; décomposé par l'eau.

Préparation. — On chauffe, dans un appareil distillatoire composé d'une cornue tubulée et d'un ballon, à long col, également tubulé, plongeant dans l'eau froide, un mélange de 25 gr. d'acide oxalique ($C^2O^4H^2$), desséché à 100°, et 40 cc d'alcool méthylique (CH^4O). On cohobe deux ou trois fois, puis on abandonne, au refroidissement, la liqueur distillée. Les cristaux se déposent, on les égoutte et on les sèche.

OXALATE D'ÉTHYLE.

$$C^2O^4.2C^2H^5 = 146$$

Propriétés. — Liquide incolore, huileux. D = 1,082 ; E = 186°. Presque insoluble dans l'eau qui le saponifie très rapidement.

Préparation.— On dissout 25gr. d'acide oxalique ($C^2O^4H^2$), desséché à 100°, dans 50cc d'alcool absolu (C^2H^6O), ou au moins à 98°. On sature la solution par l'acide chlorhydrique (ClH) sec ; on abandonne, quelque temps, au repos, dans un récipient couvert, puis on précipite par l'eau. On sèche le liquide plus dense qui se sépare et on rectifie.

2. — On distille un mélange de 50gr. de sel d'oseille, 60cc d'alcool (C^2H^6O) et 60cc d'acide sulfurique (SO^4H^2). On ajoute de l'eau au liquide distillé ; on lave, avec une solution de carbonate de soude, la couche d'éther qui se sépare, enfin on la distille, en recueillant ce qui passe au-dessus de 180°.

ACIDE BUTANEDIOÏQUE OU SUCCINIQUE.

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO\text{-}OH \end{array} = 118$$

Propriétés. — Cristaux incolores et inodores, inaltérables à l'air. D = 1.552; F = 180°; E = 235°.— Se décompose à l'ébullition. — S = 0,052 ; $S^{éb}$ = 1.21.— Soluble dans l'alcool et l'éther.

Préparations. — 1. — On distille du succin ou ambre jaune à 280°, dans une cornue en grès adaptée, par une allonge de verre, à un ballon plongeant dans l'eau froide. Puis, on

concentre, à cristallisation, le liquide distillé dans le ballon, additionné d'une solution aqueuse des cristaux d'acide succinique déposés dans l'allonge et le col du ballon.

On purifie l'acide brun obtenu, en le traitant à l'ébullition par l'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$).

2. — On expose, pendant quelque temps, à une température de 30°-40° du malate de calcium additionné d'une petite quantité de fromage blanc. Par la fermentation, le malate se change en succinate qu'on décompose par l'acide sulfurique étendu (SO^4H^2).

ACIDE BUTANOL-DIOÏQUE OU MALIQUE.

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} = 134$$

Propriétés. — Petites aiguilles groupées. — Saveur acide. Déliquescent. $D = 1.56$; $F = 100°$. — Se décompose à l'ébullition. — Très soluble dans l'eau.

L'acide malique retiré des fruits est dextrogyre en solution concentrée, lévogyre en solution étendue.

Préparation. — On exprime le suc des baies du sorbier, ou de l'épine-vinette, ou du sumac des corroyeurs, ou encore des pommes et l'on porte ce suc à l'ébullition, afin de coaguler l'albumine. Après filtration, on neutralise par un lait de chaux à l'ébullition. Le malate de chaux déposé ($C^4O^5H^4Ca$), dissous dans l'eau bouillante additionnée de 1/10e d'acide azotique $Az^2O^5.4H^2O$), se convertit en bimalate [$(C^4O^5H^5)^2Ca$], facilement purifiable par cristallisation.

La solution de ce sel est précipitée par l'acétate de plomb [$C^2H^3O^2)^2Pb$] et l'on décompose, par l'acide sulfhydrique (H^2S), le précipité lavé et mis en suspension dans l'eau.

CINQUANTE-SEPTIÈME LEÇON. — Acide butanedioldioïque ou tartrique. — Tartrate acide de potasse ou crème de tartre. — Application en teinture — Tartrate neutre de potasse. — Tartrate double de potasse et de soude. — Tartrate neutre de chaux. — Tartrate double d'antimonyle et de potasse ou émétique. — Application en teinture. — Tartrates ferrico et borico-potassiques.

ACIDE BUTANEDIOLDIOÏQUE OU TARTRIQUE

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} = 150$$

Propriétés. — L'acide tartrique ordinaire, ou dextrogyre, cristallise en prismes clinorhombiques. — D = 1.74.; F = 135°.- Il se décompose à l'ébullition. — S^{20} = 1.39.

Incolore. — Inodore. — Inaltérable à l'air.

Préparation. — On délaye $50^{gr.}$ de tartre pulvérisé dans 250^{cc} d'eau bouillante à laquelle on ajoute, peu à peu et en agitant, de l'acide chlorhydrique (ClH), jusqu'à dissolution complète. — On laisse refroidir, on filtre et on précipite la liqueur filtrée par la craie pulvérisée (CO^3Ca), qui neutralise l'acide tartrique ($C^4H^6O^6$) mis en liberté par ClH. Le précipité de tartrate de calcium obtenu est lavé, puis délayé dans l'eau, à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique (SO^4H^2), par petites quantités, jusqu'à ce que la liqueur commence à précipiter par le chlorure de calcium (Cl^2Ca). On filtre et on concentre à 1.32 bouillant.

Application. — Employé comme rongeant en impression et pour la production des bleus et verts vapeur, noir d'aniline, etc.

TARTRATE ACIDE DE POTASSE OU CRÈME DE TARTRE.

$$C^4H^5O^6K = 188$$

Préparation.— Le bitartrate de potasse ou tartre brut, peu soluble dans un mélange d'eau et d'alcool, se dépose après fermentation du jus de raisin. — On le purifie, en le soumettant à plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, avec addition d'un peu d'argile et de noir animal. — S = 0,0048.

Teinture. — Il est très employé, dans la teinture de la laine, en addition au mordant ; il aide à obtenir l'uni et l'éclat de la nuance.

TARTRATE NEUTRE DE POTASSE.

$$C^4H^4O^6K^2 + \frac{1}{2} H^2O = 235$$

Propriétés. — Prismes monocliniques ou rhombiques. — Perd $\frac{1}{2}$ H^2O à 180°. S = 1,5 ; S (alcool) = 0,004. Insoluble dans l'éther.

Préparation. — On neutralise, par le carbonate de potasse (CO^3K^2), une solution bouillante de bitartrate de potasse $C^4H^5O^6K$, jusqu'à cessation d'effervescence. On filtre et on concentre à 1.36 bouillant.

TARTRATE DOUBLE DE POTASSE ET DE SOUDE (*Sel de Seignette*).

$$C^4H^4O^6K\ Na + 4\ H^2O = 282$$

Propriétés. — Perd 3 H^2O à 100° et encore H^2O à 195°. — S = 0,5. Insoluble dans l'alcool et l'éther.

Préparation. — On neutralise, par 40gr. de carbonate de soude (CO^3Na^2), une solution bouillante de 30gr. de bitartrate de potasse ($C^4H^5O^6K$), jusqu'à cessation d'effervescence. On filtre et on concentre à 1,38 bouillant.

TARTRATE NEUTRE DE CHAUX

$$C^4H^4O^6\,Ca + 4\,H^2O = 260$$

Propriétés. — Perd 3 H^2O à 150°. — S = 0,0008 ; $S^{éb}$ = 0,0028. — Insoluble dans l'alcool et l'éther. — Il existe dans les vins, particulièrement dans ceux qui ont été plâtrés.

Préparation.— On traite le tartrate de potasse ($C^4H^4O^6K^2$) par la chaux (CaO).

TARTRATE DOUBLE D'ANTIMONYLE ET DE POTASSE OU ÉMÉTIQUE.

$$\begin{array}{l} \text{CO-OK} \\ | \\ \text{CH-OH} \\ | \\ \text{CH-OH} \\ | \\ \text{CO-O (SbO)} \end{array} + \tfrac{1}{2}\,H^2O = 332$$

Propriétés. — Octaèdres rhomboïdaux, saveur âcre et désagréable. Perd $\frac{1}{2}$ H^2O à 100°. — S = 0,07 ; $S^{éb}$ = 0,53. — Insoluble dans l'alcool. Vomitif. — Sel toxique à quelques décigrammes.

Préparation.— On fait bouillir, pendant quelques heures, un mélange de 40gr. de crème de tartre ($C^4H^5O^6K$), 30gr. d'oxyde d'antimoine (Sb^2O^3) précipité et 250cc d'eau, en ayant soin de renouveler l'eau qui s'évapore ; on filtre et on concentre à 1.21 bouillant. L'émétique cristallise par refroidissement.

Expérience. — L'émétique, calciné fortement, donne un alliage pyrophorique de potassium et d'antimoine mélangé de charbon qui, récemment préparé et refroidi, détone au contact d'une petite quantité d'eau.

Teinture. — On l'emploie souvent, avec addition de craie, comme fixateur de l'acide tannique dans la teinture des colorants basiques ; il sert aussi pour l'avivage des rouges vapeur d'alizarine.

TARTRATE FERRICO-POTASSIQUE.

$$C^4H^4O^6\ (FeO)\ K = 259$$

Préparation. — On mélange, dans une capsule, du sesquioxyde de fer (Fe^2O^3) récemment précipité et sous forme d'une gelée humide, en quantité correspondante à 21gr. 5 de Fe^2O^3 sec avec 50gr. de bitartrate de potasse ($C^4H^5O^6K$) pulvérisé ; on maintient le tout, pendant 2 heures, au bain-marie à 60°. On filtre et on dessèche à l'étuve à 50°. — Ce corps est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

TARTRATE BORICO-POTASSIQUE.

$$C^4H^4O^6\ (BO)\ K = 214$$

Préparation. — On porte à l'ébullition, dans une capsule de porcelaine, un mélange de 50gr. de bitartrate de potasse ($C^4H^5O^6K$) pulvérisé, 12gr.5 d'acide borique (BO^3H^3) cristallisé, et 125cc d'eau, en agitant constamment. L'eau étant presque entièrement évaporée, on étale le produit en couches minces et on le dessèche à l'étuve, à 50°.

Usage. — Ces deux derniers sels sont employés en médecine.

CINQUANTE-HUITIÈME LEÇON. — Acide pentanoloïque-3-dioïque ou citrique. — Acide orthoxybenzoïque ou salicylique. — Acide benzène-diméthyloïque 1.2 ou orthophtalique ; applications. — Acide benzène-trioloïque ou gallique. — Tannin ou acide tannique ou acide digallique. — Application en teinture. — Décoloration des tannins. — Dosage des tannins. — Encre.

Xanthates. — Xanthate de soude. — Application en impression : synthèse de l'indigotine.

ACIDE PENTANOLOÏQUE-3-DIOIQUE OU CITRIQUE.

$$\begin{array}{l} CH^2 - CO.OH \\ | \\ C.\ OH - CO.OH + H^2O = 210 \\ | \\ CH^2 - CO.OH \end{array}$$

Propriétés. — Prismes orthorhombiques. — D = 1.553 ; F = 100°. Se décompose à l'ébullition. — S = 1.33 ; S (alcool à 80°/₀) = 0, 87.

Préparation. — On abandonne le jus de citron à la fermentation ; on le filtre ensuite et on le sature, à chaud, par la craie (CO^3Ca). On lave, à l'eau bouillante, le citrate de chaux $[(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 2H^2O]$ et on le décompose par un léger excès d'acide sulfurique étendu (SO^4H^2). On filtre et on concentre.

ACIDE ORTHOXYBENZOÏQUE OU SALICYLIQUE.

$$C^6H^4 \begin{cases} OH\ (1) \\ CO.OH\ (2) \end{cases} = 138$$

Propriétés. — Cristallise en aiguilles. — F = 156°. Se décompose à 230°. S = 0,0023. — Soluble dans l'alcool ; très soluble dans l'éther.

Préparation. — On chauffe, au bain-marie, pendant quelques heures et progressivement de 100° à 250°, une cornue tubulée contenant une lessive concentrée de soude caustique (NaHO), exactement saturée par du phénol ($C^6H^5.OH$), et dans laquelle on dirige un courant de gaz carbonique bien sec (CO^2). L'opération est terminée (6 à 7 heures), lorsque le phénol cesse de distiller.

On précipite l'acide salicylique de la solution aqueuse du résidu par un excès d'acide chlorhydrique (ClH) et on fait cristalliser de nouveau.

En employant la potasse (KHO) au lieu de la soude (NaHO) on obtiendrait l'acide paraoxybenzoïque $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup OH\ (1) \\ \diagdown CO.OH\ (4) \end{smallmatrix}$

Usages. — L'acide salicylique et les salicylates de soude et de lithine sont employés contre le rhumatisme articulaire aigu et la goutte aiguë dans le rhumatisme noueux et chronique et la goutte chronique.

Le *salol* ou salicylate de phénol est également un antirhumatismal et antipyrétique. On en fait surtout usage comme antiseptique.

ACIDE BENZÈNE - DIMÉTHYLOÏQUE 1.2 OU ORTHOPHTALIQUE

$$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO.OH\ (1) \\ \diagdown CO.OH\ (2) \end{smallmatrix} = 186$$

Propriétés. — Cristallise en prismes. — F = 182°. Se transforme en anhydride à température plus élevée. — S = 0,008. — Plus soluble à chaud. — Soluble dans l'alcool et l'éther.

Préparation. — On chauffe, pendant quelques heures, dans un appareil distillatoire, composé d'une cornue et d'un ballon tubulé, plongeant dans l'eau froide, un mélange de

25gr. de naphtalène ($C^{10}H^8$), ou mieux de naphtylamine ($C^{10}H^7.AzH^2$) et 100cc d'acide azotique ($Az^2O^5.4H^2O$). Le liquide condensé, évaporé à siccité pour chasser $Az^2O^5.4\,H^2O$, donne un résidu d'anhydride qui, par ébullition prolongée avec l'eau, se transforme en acide.

Applications. — 1. — L'acide phtalique, en réagissant à chaud sur le phénol ($C^6H^5.OH$), en présence du sel d'étain (Cl^2Sn), donne la phénolphtaléine ($C^6H^4 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO.C^6H^4.OH}{\diagdown CO.C^6H^4.OH}$), qui se colore en violet par les alcalis et se décolore par les acides.

2. — L'acide phtalique et la résorcine $C^6H^4 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH\,(1)}{\diagdown OH\,(3)}$ chauffés ensemble à 200° donnent la fluorescéine

$$C \begin{cases} C^6H^3 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown} \\ C^6H^3 \genfrac{}{}{0pt}{}{> O}{\diagdown OH} \\ C^6H^4CO.O \end{cases}$$

qui teint directement les fibres animales en jaune rougeâtre et dont le dérivé bromé, l'éosine, teint en rose.

ACIDE BENZÈNE-TRIOLOÏQUE OU GALLIQUE.

$$C^6H^2 \genfrac{}{}{0pt}{}{\equiv (OH)^3}{\diagdown CO.\,OH} + H^2O = 198$$

Propriétés. — Cristaux blancs. F = 201° ; S = 0, 01 ; $S^{éb}$ = 0,33 ; S (alcool) = 0,4. Très soluble dans l'éther. — Il perd H^2O à 100° et se décompose à 200°, en donnant du pyrogallol [$C^6H^3\,(OH)^3_{1.2.3}$] et de l'anhydride carbonique (CO^2).

Préparation. — On abandonne, à la fermentation à 20°-25°, pendant 15 jours, un extrait de tannin (d = 1,04) additionné d'un peu de phosphate d'ammoniaque. On réduit la liqueur au 1/5e, par évaporation, et on laisse refroidir. L'acide gallique cristallise. On le purifie en le redissolvant et en le faisant cristalliser à nouveau.

Application. — *Colorants dérivés de l'acide gallique.* Plusieurs matières colorantes préparées au moyen de l'acide gallique, donnent des nuances très solides à la lumière et au savon, sur mordant de chrome, ce sont :

La Galléine (violette);

$$C \begin{cases} C^6H^2.OH.O \\ O \\ C^6H^2.OH.O \\ C^6H^4.CO.O \end{cases}$$

La Gallocyanine ou violet solide.

$$Az \begin{cases} C^6H(OH)^2.CO.OH \\ O \\ C^6H^3Az(CH^3)^2Cl \end{cases}$$

La Céruléine $C^6H^4 \begin{cases} CO.C^6H^2.O \\ O \\ CO.C^6H(OH).O \end{cases}$ ou vert d'Alizarine insoluble dans l'eau mais dont les combinaisons avec les sulfites alcalins sont solubles ; c'est la seule couleur verte grand teint employée en teinture ;

La Galloflavine (jaune) $C^{13}H^6O^9$ qu'on obtient par action de l'air sur l'acide gallique en solution alcaline ;

La Gallacétophénone (B. A. S. F) ou jaune d'alizarine $CH^3.CO.C^6H^2(OH)^3$.

Pour laine on mordance dans un bain de bichromate ($Cr^2O^7K^2$) à 3°/₀ souvent avec addition de tartre, 1à3°/₀. Pour le coton, on se sert d'acétate ou de sulfocyanure de chrome.

TANNIN OU ACIDE TANNIQUE ou *digallique*.

$$\begin{matrix} C^6H^2 \begin{cases} CO^2H \\ (OH)^2 \\ O \end{cases} \\ | \\ C^6H^2 \begin{cases} CO \\ (OH)^3 \end{cases} \end{matrix} = 332$$

Propriétés. — Substance solide, amorphe, incolore. — Saveur astringente. — Soluble dans l'eau, l'alcool, la glycérine. Peu soluble dans l'éther. F = 210°.

Préparation. — On épuise, par un mélange de 60ᵖ d'éther, 3ᵖ d'alcool et 1ᵖ d'eau, des noix de galles concassées, introduites

dans l'allonge d'un appareil à déplacement ; l'extrémité de l'allonge est bouchée avec une mèche de coton. Après 24 heures, on décante la couche inférieure déposée dans la carafe, on la sépare et on la dessèche à l'étuve.

Teinture. — *Coton.* — Le tannin est employé comme mordant avec les colorants basiques ; il s'y combine pour former une laque insoluble. Des tannates métalliques insolubles jouant le même rôle, sont plus avantageux, dans l'application, que l'acide libre; on fixe l'acide, par immersion d'une 1/2 heure, dans un bain froid de tétrachlorure d'étain (1,02-1,04) ou par immersion de quelques minutes dans une solution chaude d'émétique (5 à 20gr.) par litre.

Pour gris ou noir, on se sert de tannate de fer précipité, en passant dans une solution tannique de 0,01 (gris pâle) à 100gr. (noir) par litre, puis, pendant 1/2 à 1hre dans une solution d'acétate ou de nitrate de fer (1,001 à 1,020).

Pour l'impression, on peut se servir d'un mélange épaissi de mordant d'alumine ou de fer, d'acide tannique et d'acide tartrique, sécher, vaporiser et teindre.

Soie. — On fait usage de matières tannantes pour charger (jusqu'à 25 %) et comme base de certains noirs, avec passage subséquent en pyrolignite de fer.

Décoloration des tannins. — 1re méthode. — A 100cc d'extrait (d = 1,04) additionné de 1gr. de bioxyde de baryum (BaO^2), on ajoute, peu à peu, en agitant énergiquement, de l'acide chlorhydrique (ClH) pur, jusqu'à neutralisation parfaite.

2e méthode. — A 100cc d'extrait (1,04) additionné de 1cc d'hydrosulfite d'ammoniaque, on ajoute, peu à peu, en agitant, 1cc de ClH étendu de son volume d'eau.

Dosage du tannin. (D'après *P. Sislay*, Bin Soc. chim., oct. 93). — Dans un ballon jaugé de 500cc, on introduit 40gr. d'oxyde de zinc (ZnO), 50cc d'eau distillée, 65cc d'acide acétique

($C^2H^4O^2$) cristallisable ; on porte à l'ébullition ; après dissolution de ZnO, on laisse refroidir, on complète le volume à 500cc avec de l'ammoniaque (22°), on filtre et on conserve, pour l'usage, dans un flacon bien bouché.

On prépare une solution de permanganate de potasse ($Mn^2O^8K^2$) pur à 3gr. 162 par litre ; le titre doit être vérifié par le sulfate double de fer et d'ammoniaque ou par l'acide oxalique.

$$5(C^2O^4H^2 2H^2O)+3SO^4H^2+Mn^2O^8K^2=10CO^2+2SO^4Mn+SO^4K^2+18H^2O$$

On fait aussi une solution de carmin d'indigo (20gr. de carmin en pâte dans 1 litre d'eau) ; 500cc de cette solution doit correspondre à 20-25cc de $Mn^2O^8K^2$.

On a trouvé, d'autre part, que 1cc de la solution de $Mn^2O^8K^2$ correspond à 0gr.004155 de tannin.

Pour doser le tannin par l'acétate de zinc, on opère sur 50cc de la solution tannique à examiner, amenée par dilution à renfermer environ 3gr. de tannin par litre.

On introduit ces 50cc dans un vase de Bohême de 200cc on ajoute 5cc du réactif d'acétate de zinc ammoniacal, puis on jette sur un entonnoir muni d'un filtre sans plis, à filtration rapide.

Dans le vase où s'est faite la précipitation, on ajoute 50cc de SO^4H^2 au 1/5, afin de dissoudre le tannate de zinc resté adhérent aux parois.

Puis on lave rapidement, sur le filtre, le précipité de tannate de zinc, avec de l'eau ammoniacale à 3 °/₀, jusqu'à ce que les eaux de lavage passent incolores.

Avec une fiole à jet, on fait tomber le précipité dans une capsule de porcelaine de 2 litres, marquée d'un trait de jauge à 1 litre ; on rince le filtre avec l'eau acidulée, précédemment employée pour le vase, et on l'ajoute dans la capsule, en complétant le volume à 1 litre avec de l'eau distillée.

On ajoute 50cc d'indigo et on verse la solution de permanganate jusqu'à décoloration, soit n cent. cubes.

Soit, d'autre part, n le nombre de cent. cubes nécessaire pour décolorer les 50cc d'indigo seulement, le poids du tannin, renfermé dans les 50cc de la liqueur soumise à l'analyse, sera 0.004157 (m-n).

Cette méthode offre l'avantage de doser le tannin, indépendamment de l'acide gallique qui peut l'accompagner.

ENCRE.

A une solution filtrée de 50gr. de noix de galle pulvérisée dans 700cc d'eau chaude, on ajoute 25gr. de gomme arabique, puis une solution de 25gr. de sulfate de fer dans 100cc d'eau. On abandonne le mélange à l'air.

On la rend communicative par addition de sucre candi.

Quelques grammes d'une solution d'acide phénique ou salicylique en préviennent l'altération.

XANTHATES.

Sels de l'acide $CS\begin{matrix}\diagup OC^2H^5 \\ \diagdown SH\end{matrix}$, liquide huileux qu'on obtient en traitant le sel de potasse par l'acide chlorhydrique. Les xanthates sont généralement solubles dans le sulfure de carbone CS^2.

XANTHATE DE SOUDE.

$$CS\begin{matrix}\diagup OC^2H^5 \\ \diagdown SNa\end{matrix} = 144$$

On ajoute un excès de sulfure de carbone (CS^2) à une solution alcoolique saturée de soude caustique (NaHO) pure :

$$CS^2 + C^2H^5NaO = CS\begin{matrix}\diagup OC^2H^5 \\ \diagdown SNa\end{matrix}$$

La solution concentrée abandonne des cristaux qu'on purifie par nouvelle cristallisation dans l'eau.

Impression. — *Synthèse de l'indigotine.* — Ce sel, réducteur énergique, s'emploie pour la synthèse de l'indigotine sur fibre ; on imprime un mélange de 1^{kg} d'empois d'amidon, 560$^{gr.}$ d'acide orthonitrophénylpropiolique, 140$^{gr.}$ de borax et 210$^{gr.}$ de xanthate de soude et on vaporise.

$$2\,C^9H^5(AzO^2)O^2 = 2CO^2 + C^6H^4 \begin{array}{l} \quad\quad\quad O \\ \quad\quad\; / \;\backslash \\ \diagup(1) - C : C\,.\,AzH - (1)\diagdown \\ \diagdown(2)\,.\,AzH\,.\,C : C - (2)\diagup \\ \quad\quad\quad\; \backslash \;/ \\ \quad\quad\quad\; O \end{array} C^6H^4 + O^2$$

Acide orthonitrophénylpropiolique. — Indigotine

Les xanthates de potassium et de baryum se préparent de la même façon. Ceux de calcium, de plomb et d'ammonium peuvent s'obtenir par double décomposition.

CINQUANTE-NEUVIÈME LEÇON. — Amines et amides. — Méthylamine. — Triméthylamine. — Aminobenzène ou phénylamine ou aniline. — Noir d'aniline. — Aminométhylbenzènes ou toluidines. — Fuchsine et principales couleurs dérivées du triphénylméthane. — Glycocolle ou acide amino-éthanoïque. — Dinitroamidophénol ou acide picramique. — Paramidophénol et diamidophénol. — Amidol. — Bains révélateurs.

Morphine. — Théobromine.

Ethanamide ou acétamide. — Ethanediamide ou oxamide. — Acide éthanamide-oïque ou oxamique. — Urée ou carbamide.— Sulfo-urée ou sulfocarbamide. — Acétanilide. — Acide amino-3-butanamide-oïque ou asparagine.

Amines et alcaloïdes.

MÉTHYLAMINE.

$$CH^3 - AzH^2 = 31$$

Propriétés. — Gaz incolore, odeur ammoniacale. — $S^0 = 1153{,}9$. — Liquéfiable à quelques degrés au-dessous de 0°. — Inflammable.

Préparation. — On fait réagir, avec l'aide de la chaleur, ou pendant quelques jours à la température ordinaire, un mélange, à volumes égaux, d'azotate de méthyle ($AzO^3.CH^3$) et d'ammoniaque (AzH^3). Après ce temps, on distille, en présence de la soude caustique (NaHO), en excès; le gaz, passant d'abord dans un laveur à NaHO, est recueilli sur la cuve à mercure.

TRIMÉTHYLAMINE.

$$(CH^3)^3Az = 59$$

Propriétés.— Alcali.—Odeur ammoniacale désagréable.— E = 9°.

Préparation. — On fait réagir l'iodure de méthyle (CH^3I) sur l'ammoniaque (AzH^3); il se forme de l'iodure de tétraméthylammonium $(CH^3)^4AzI$, prismes quadratiques peu solubles dans l'eau froide et dans une liqueur alcaline. Ce corps, en solution aqueuse, est traité par l'oxyde d'argent (Ag^2O).

$$2(CH^3)^4AzI + Ag^2O + H^2O = 2\underbrace{[(CH^3)^4Az.OH]}_{\text{hydrate de tétraméthylammonium}} + 2IAg$$

On concentre la solution à l'abri de l'air, puis on la distille; le produit distillé est saturé par l'acide chlorhydrique (ClH), puis évaporé pour chasser l'alcool méthylique (CH^4O), enfin décomposé par la soude caustique (NaHO).

$$(CH^3)^4Az.OH = (CH^3)^3Az + CH^3.OH$$

ANILINE ou *phénylamine ou aminobenzène.* (1)

$$C^6H^5.AzH^2 = 93$$

Propriétés. — Liquide incolore, oléagineux. — Odeur désagréable. — Saveur âcre et brûlante. — D° = 1,036; F = —8°; E = 184°4; S^{16} = 0,0311.

---

(1) Cet ouvrage traitant des travaux de laboratoire, on n'y fait que mentionner les colorants artificiels dont la fabrication ne peut être qu'imparfaitement ou incomplètement reproduite en petit, et surtout sans une installation spéciale. Ce sujet, un peu trop étendu, d'ailleurs, pour être inséré ici, se trouve exposé dans un bon nombre de publications récentes.

Préparation. — On chauffe légèrement, dans une cornue tubulée de 500cc adaptée à un ballon, à long col, tubulé, refroidi, un mélange de 50cc de nitrobenzène ($C^6H^5.AzO^2$), 50gr. d'étain et 50cc d'acide chlorhydrique (ClH). On cohobe, lorsque la distillation s'arrête. Quand l'opération est terminée, on ajoute, au liquide distillé, un excès de soude caustique (NaHO) et on distille à nouveau.

Teinture. — *Noir d'aniline.* — On passe le coton dans le mélange des solutions suivantes :

I.	eau	100c	II.	eau	100cc
	acide sulfurique	3cc		bichromate de soude	6gr.
	acide chlorhydrique	4cc			
	aniline	3cc			

Le noir se développe en quelques minutes ; on essore et on vaporise 1/4 d'heure.

TOLUIDINES OU AMINO-MÉTHYLBENZÈNES.

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix} = 107$$

On en connaît trois isomères: l'ortho (1,2); la méta (1,3) et la para (1,4). — On prépare les toluidines o et p, en réduisant le nitrotoluène ($C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown AzO^2 \end{matrix}$) par l'hydrogène naissant préparé par le fer et l'acide acétique ($C^2H^4O^2$) ou par l'étain et l'acide chlorhydrique (ClH). On opère comme pour l'aniline.

FUCHSINE ET PRINCIPALES COULEURS DÉRIVÉES DU TRIPHÉNYL-MÉTHANE.

En oxydant, par l'anhydride arsénique (As^2O^5), 1 partie d'aniline pour rouge (mélange d'aniline, de para et d'orthotoluidine) et 1 p. 1/2 de As^2O^5, on obtient des arséniates et

arsénites de rosaniline et de pararosaniline qu'on transforme par ClNa en chlorhydrate de pararosaniline $C \begin{matrix} = (C^6H^4.AzH^2)^2 \\ - C^6H^4.AzH^2HCl \end{matrix}$

et de rosaniline $C \begin{matrix} - C^6H^4.AzH^2 \\ - C^6H^3.AzH^2.CH^3 \\ - C^6H^4.AzH^2.HCl \end{matrix}$. Ce mélange est connu sous le nom de *fuchsine*.

Le chlorhydrate ou l'acétate de triméthylrosaniline $[C^{20}H^{18}(CH^3)^3Az^3O]$ constitue une couleur violette, connue sous le nom de violet Hofmann; les mêmes sels de triphénylrosaniline$[C^{20}H^{18}(C^6H^5)^3Az^3O]$ sont connus sous le nom de bleu de Lyon.

Le violet de Paris (Porrier) est le chlorhydrate de pentaméthylrosaniline ; il s'obtient par oxydation de la diméthylaniline.

Le sel de soude de la triphénylrosaniline monosulfonée est désignée sous le nom de bleu alcalin.

Le bleu Victoria B est le chlorydrate de tétraméthyltriamidodiphénylnaphtylcarbinol.

$$COH \begin{matrix} - C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ - C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ - C^6H^4.AzH.C^{10}H^7(\alpha)HCl \end{matrix}$$

Le vert méthyle est le chlorhydrate de pentaméthyltriamidotriphénylcarbinol.

$$COH \begin{matrix} - C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ - C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ - C^6H^4.Az(CH^3)^2HCl \end{matrix}$$

Le violet, 4 RS (B.A.S.F.) est la diméthylrosaniline trisulfonate de sodium.

$$COH \begin{matrix} - C^6H^2 \begin{matrix} - CH^3 \\ - AzH.CH^3 \\ - SO^3Na \end{matrix} \\ - C^6H^3 \begin{matrix} - AzH.CH^3 \\ - SO^3Na \end{matrix} \\ - C^6H^3 \begin{matrix} - SO^3Na \\ - AzH^2 \end{matrix} \end{matrix}$$

Le vert liquide est le chlorhydrate de tétraméthyldiamido-triphénylcarbinol.

$$COH \begin{cases} - C^6H^5 \\ - C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ - C^6H^4.Az(CH^3)^2HCl \end{cases}$$

GLYCOCOLLE OU ACIDE AMINO-ÉTHANOIQUE.

$$\begin{matrix} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CO - OH \end{matrix} = 75$$

Synonymes : acide amido-acétique, sucre de gélatine.

Propriétés. — Prismes rhomboïdaux durs, sucrés. — S = 0,23. — Insoluble dans l'alcool absolu.

Préparation. — On laisse en contact 24 heures, 50gr. de gélatine avec 30cc d'acide sulfurique (SO^4H^2). Au bout de ce temps, on ajoute 500cc d'eau et on fait bouillir quelques heures. On sature avec de la craie pulvérisée ; on filtre, on concentre, par la chaleur, à consistance de sirop. La liqueur laisse déposer, après quelques semaines, des cristaux de glycocolle.

ACIDE PICRAMIQUE OU DINITROAMIDOPHÉNOL.

$$C^6H^2(AzO^2)^2AzH^2OH = 199$$

Préparation. — On dirige un courant d'acide sulfhydrique (H^2S), dans une solution alcoolique d'acide picrique $C^6H^2\,(AzO^2)^3{}_{2.4.6}\,OH$; on obtient des aiguilles rouges d'acide picramique.

$$C^6H^2\,(AzO^2)^3{}_{2.4.6}\,OH + 3H^2S = 2H^2O + 3S + C^6H^2\,(AzO^2)^2\,AzH^2.OH$$

En opérant en solution aqueuse, on obtient du nitrodiamidophénol : $C^6H^2(AzO^2)\,(AzH^2)^2OH$.

AMIDOPHÉNOLS.

Deux amidophénols sont employés en photographie à cause de leurs propriétés réductrices :

1° PARAMIDOPHÉNOL.

$$C^6H^4 (AzH^2)_4 (OH)_1$$

On le prépare par réduction du paranitrophénol $C^6H^4 (AzO^2)_4 (OH)_1$ (obtenu par l'action de AzO^3H sur le phénol $C^6H^5.OH$ à froid) au moyen de l'étain (Sn) et de l'acide chlorhydrique (ClH).

2° D AMIDOPHÉNOL.

$$C^6H^3 (AzH^2)^2_{3,4} (OH)_1$$

On réduit le dinitrophénol (2,4) [obtenu avec plusieurs isomères dans l'action de AzO^3H sur le métanitrophénol $C^6H^4 (AzO^2)_3 (OH)_1$] par Sn et ClH.

Photographie. *Révélateurs au paramidophénol et à l'amidol.* — Le paramidophénol ou ses sels, chlorhydrate et azotate, et le chlorhydrate de diamidophénol, désigné sous le nom d'amidol, sont employés pour le développement des images photographiques. Ces substances présentent l'avantage de ne pas colorer la gélatine.

Le bain révélateur au paramidophénol s'obtient, en faisant dissoudre, dans 1 litre d'eau, 250gr. de sulfite de soude, 12gr. de chlorhydrate de paramidophénol et 100gr. de carbonate de soude. — En remplaçant le carbonate de soude par 25gr. de soude caustique, ou 5gr. de lithine, on obtient un révélateur très énergique et convenable pour le développement des instantanés.

Le bain à l'amidol se prépare en faisant dissoudre, dans 1 litre d'eau, 50gr. de sulfite de soude et 5gr. d'amidol. En ajoutant, au moment d'en faire usage, une petite quantité d'une solution d'un alcali caustique, il sera très bon pour les instantanés.

MORPHINE.

$$C^{17}H^{19}AzO^{3} + H^{2}O = 303$$

Propriétés.— Prismes orthorhombiques. — Saveur amère. — Peu soluble dans l'eau ; insoluble dans l'éther ; soluble dans l'alcool.

Préparation.— On épuise l'opium par trois fois son poids d'eau bouillante ; on évapore en consistance sirupeuse, et on ajoute un excès de carbonate de soude ($CO^{3}Na^{2}$) pulvérisé. Après 24 heures, le précipité est traité par l'acide acétique ($C^{2}H^{4}O^{2}$) qui dissout la morphine seulement ; on filtre, on décolore la solution par le noir animal et on sature par l'ammoniaque(AzH^{3}). La morphine précipitée est purifiée par cristallisation dans l'alcool.

THÉOBROMINE.

$$C^{7}H^{8}Az^{4}O^{2}=180$$

Propriétés. — Cristallise en petites aiguilles rhombiques — Saveur légèrement amère. — Peu soluble dans l'eau froide.

Préparation.— On épuise, par l'eau, les fèves de cacao ; on précipite l'extrait par l'acétate de plomb [$(C^{2}H^{3}O^{2})^{2}Pb$] ; on filtre et on enlève l'excès de sel de plomb par l'acide sulfhydrique ($H^{2}S$) ; on filtre de nouveau et on évapore à siccité. Le résidu, repris par l'alcool bouillant, cristallise par refroidissement.

Amides.

ETHANAMIDE OU ACÉTAMIDE.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \mathrm{I} \\ CO - AzH^2 \end{array} = 59$$

Propriétés. — Solide incolore. D = 1,159 ; F = 78° ; E = 222°.

Odeur de souris. — Saveur fraîche et sucrée. — Très soluble dans l'eau. Doit se conserver à l'abri de l'humidité, l'eau le transformant en acétate d'ammoniaque ($C^2H^3O^2.AzH^4$).

Préparation. — On sature de l'acide acétique ($C^2H^4O^2$) cristallisé, placé dans une cornue tubulée, avec de l'ammoniaque (AzH^3) sèche ou du carbonate d'ammoniaque [$CO^3(AzH^4)^2$]. Puis on distille, en commençant à recueillir dans un ballon récipient lorsque la température atteint 190°. Pour obtenir ce corps pur, il faut distiller une seconde fois, en recueillant ce qui passe entre 215° et 222°.

ETHANEDIAMIDE OU OXAMIDE.

$$\begin{array}{l} CO - AzH^2 \\ \mathrm{I} \\ CO - AzH^2 \end{array} = 88$$

Propriétés. — Poudre blanche cristalline. — D = 1,667 ; S = 0,0001. — Décomposable par la chaleur.

Préparation. — On verse, en agitant fortement, 50^{cc} de solution ammoniacale, dans un mélange de 25^{cc} d'alcool (C^2H^6O) et 25^{cc} d'éther oxalique [$C^2O^4(C^2H^5)^2$].

L'oxamide se précipite, on le lave et on le sèche.

ACIDE ÉTHANAMIDE-OÏQUE OU OXAMIQUE.

$$\begin{matrix} CO-OH \\ | \\ CO-AzH^2 \end{matrix} = 89$$

Propriétés. — Poudre jaunâtre, peu soluble dans l'eau froide.

Préparation. — On chauffe, pendant quelques heures, au bain d'huile entre 220° et 230°, du bioxalate d'ammoniaque

$$\left(\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.O.AzH^4 \end{matrix}\right)$$

Le résidu, saturé par l'ammoniaque (AzH^3), est précipité par le chlorure de baryum (Cl^2Ba) ; l'oxamate de baryte

$$\left[\left(\begin{matrix} CO-O \\ | \\ CO-AzH^2 \end{matrix}\right)^2\right]Ba$$

formé est décomposé par l'acide sulfurique (SO^4H^2).

URÉE OU CARBAMIDE.

$$CO{<}\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} = 60$$

Propriétés.— Prismes droits, blancs, incolores et inodores, S = 1 ; S (alcool) = 0,2 ; D = 1,323. — Saveur fraîche et amère.

Préparation. — On chauffe, au rouge sombre, dans une capsule en tôle à fond plat, un mélange intime de 50gr. de ferrocyanure de potassium ($C^6Az^6FeK^4$) et 25gr. de bioxyde de manganèse (MnO^2) préalablement bien desséchés. La masse est remuée constamment, jusqu'au moment où elle devient pâteuse. Après refroidissement, on la pulvérise et on l'épuise par l'eau froide. La solution d'isocyanate de potasse (CAzOK) ainsi obtenue, additionnée de 35gr. de sulfate d'ammoniaque [$SO^4(AzH^4)^2$], puis concentrée et filtrée pour séparer le sulfate

de potasse (SO^4K^2) déposé, est évaporée à siccité au bain-marie. On ajoute de l'alcool au résidu et on porte à l'ébullition dans un ballon au bain-marie ; l'urée formée, par transposition moléculaire de l'isocyanate d'ammoniaque, se dissout dans l'alcool et se dépose, après concentration et refroidissement.

SULFO-URÉE OU SULFOCARBAMIDE.

$$CS<^{AzH^2}_{AzH^2} = 76$$

Propriétés. — Prismes rhombiques. — S = 0,09. — Soluble dans l'eau.

Préparation. — On chauffe le sulfocyanure d'ammonium ($CSAzAzH^4$) sec pendant 2 heures à 160°-170°. Le résidu, dissous dans l'eau à 80°, abandonne des cristaux de sulfo-urée, par refroidissement.

A une température de 180°, la sulfo-urée se décompose avec production de cyanamide ($CAz\ AzH^2$), de sulfocyanure de guanidine ($CAzS.CAz^3H^6$), d'acide sulfhydrique (H^2S) et de sulfocarbonate d'ammoniaque $CS^3(AzH^4)^2$.

ACÉTANILIDE.

$$C^6H^5.AzH.C^2H^3O. = 135$$

Propriétés.— Lamelles rhombiques blanches. F = 112°; E = 295° ; S = 0,0048.

Préparation.— On fait bouillir, pendant quelques heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, un mélange de 25gr. d'acide acétique ($C^2H^4O^2$) cristallisable et 45cc d'aniline. L'acétanilide se dépose par refroidissement.

ACIDE AMINO - 2 - BUTANAMIDE - OÏQUE OU ASPARAGINE.

$$\begin{array}{l} CO - AzH^2 \\ | \\ CH - AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO - OH \end{array} + H^2O = 150$$

Propriétés. — Cristaux rhombiques. S = 0,018; — $S^{éb}$ = 0,23; presque insoluble dans l'alcool et l'éther. — Décomposable par la chaleur.

Préparation. — On exprime, par l'eau bouillante, le suc des pousses d'asperge ou de graines de pois, fèves, etc., abandonnées à la germination, ou bien de scorsonaires. On filtre, on concentre et on abandonne à la cristallisation par refroidissement.

SOIXANTIÈME LEÇON. — Composés azoïques. — Azotate de diazobenzène ou de diazobenzine. — Azotate de paradiazophénol. — Diazoamidobenzène. — Phénylhydrazine.— Azobenzène ou azobenzine. — Paramidoazobenzène.— Colorants azoïques. — Primuline.

Composés diazoïques.

AZOTATE DE DIAZOBENZÈNE.

$$C^6H^5 . Az : Az . AzO^3 = 167$$

Propriétés. — Cristallise en longues aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Sec, il détone avec violence par le choc ou par la chaleur.

Préparation. — On fait passer des vapeurs de peroxyde d'azote (AzO^2), produites par la décomposition de l'azotate de plomb ($Az^2O^5 . PbO$), dans une solution d'aniline ($C^6H^5 . AzH^2$) dans le benzène (C^6H^6).

AZOTATE DE PARADIAZOPHÉNOL.

$$C^6H^4 \begin{cases} (1)\ OH \\ (4)\ Az:Az.AzO^3 \end{cases} = 183$$

Préparation. — On dirige des vapeurs de peroxyde d'azote (AzO^2), produites comme précédemment, dans une solution alcoolique de paramidophénol $C^6H^4 \begin{cases} (1)\ OH \\ (4)\ AzH^2 \end{cases}$

$$C^6H^4 \begin{cases} (1)\ OH \\ (4)\ AzH^2 \end{cases} + 2AzO^2 = C^6H^4 \begin{cases} (1)\ OH \\ (4)\ Az:Az.AzO^3 \end{cases} + H^2O$$

DIAZOAMIDOBENZÈNE.

$$C^6H^5.Az:Az.AzH.C^6H^5 = 197$$

Propriétés. — Écailles brillantes d'un jaune d'or. F = 91°. Détone à température élevée. — Peu soluble dans l'eau. — Très soluble dans l'éther, le benzène et l'alcool.

Préparations. — 1. — On dirige un courant de vapeurs nitreuses dans une solution alcoolique refroidie d'aniline ($C^6H^5.AzH^2$).

2. — On ajoute une solution d'azotate de diazobenzène dans l'eau, à une solution d'aniline dans l'alcool.

$$C^6H^5.Az^2.AzO^3 + AzH^2.C^6H^5 = C^6H^5.Az^2.AzH.C^6H^5 + AzO^3H$$

PHÉNYLHYDRAZINE.

$$C^6H^5.HAz:AzH^2$$

Propriétés. — F = 17°.5 ; E = 240° ; D_0 = 1,19. Peu soluble dans l'eau. — Soluble dans l'alcool et l'éther. Insoluble dans les alcalis concentrés.

La phénylhydrazine précipite les cétones, les aldéhydes et par conséquent les glucoses.

Préparation. — On ajoute une solution d'azotite de soude (AzO^2Na) à un mélange refroidi à 0° de 24cc d'aniline ($C^6H^5.AzH^2$), 50cc d'acide chlorhydrique (ClH) et 100cc d'eau. Le tout est ensuite versé dans une solution saturée à 0° de sulfite de soude (SO^3Na^2). — On doit employer 1 molécule d'azotite et 2 de sulfite pour 1 d'aniline. — Quand la réaction est achevée, on chauffe légèrement et on ajoute de l'acide acétique ($C^2H^4O^2$) et du zinc, jusqu'à décoloration ; on filtre et on porte à l'ébullition, après addition, du tiers du volume, de ClH concentré. Il se précipite du chlorhydrate de phénylhydrazine, qu'on traite par une solution de soude caustique qui met la base en liberté.

$$\left\{\begin{array}{l} C^6H^5.Az:Az.Cl + SO^3Na^2 = C^6H^5.Az:Az.SO^3Na + ClNa \\ C^6H^5.Az:Az.SO^3Na + H^2 = C^6H^5.AzH.AzH.SO^3Na \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} C^6H^5.Az:Az.Cl + 2SO^3NaH + H^2O = \\ C^6H^5.AzH.AzH.SO^3Na + SO^4NaH + AzO^3H \\ C^6H^5.AzH.AzH.SO^3Na + ClH + H^2O = \\ C^6H^5.AzH.AzH^2.ClH + SO^4KH \end{array}\right.$$

ANTIPYRINE.

```
CH³ — C = CH
      |    |
CH³ — Az   CO        ou : C¹¹H¹²Az²O
       \  /
      Az.C⁶H⁵
```

Le dérivé méthylé de la phénylhydrazine, traité par le propanone-oate d'éthyle donne l'antipyrine, employé en médecine contre les migraines et névralgies.

$$C^6H^5.AzH.AzH.CH^3 + CH^3.CO.CH^2.CO.C^2H^5 = C^{11}H^{12}Az^2O + C^2H^6O + H^2O$$

Composés azoïques.

AZOBENZÈNE.

$C^6H^5.Az^2.C^6H^5 = 182$

Propriétés. — Cristaux rouge orangé. F = 68°; E = 298°. Insoluble dans l'eau. Soluble dans l'alcool.

Préparation. — Dans une solution alcoolique de soude caustique (NaHO), on fait dissoudre du nitrobenzène ($C^6H^5.AzO^2$) et on ajoute du zinc en poudre. Après avoir laissé réagir quelque temps, on dirige, dans la liqueur, un courant de peroxyde d'azote (AzO^2).

PARAMIDOAZOBENZÈNE.

$C^6H^5.Az^2.C^6H^4(AzH^2) = 197$

Propriétés. — Prismes jaunes, peu solubles dans l'eau. — F = 123°; E = 360°.

Préparation. — Une solution alcoolique de diazoamidobenzène ($C^6H^5.Az^2.AzH.C^6H^5$), surtout additionnée d'une petite quantité de chlorhydrate d'aniline ($C^6H^5, AzH^2.HCl$) se transforme, après quelques jours, en paramidoazobenzène base dont les sels teignent en jaune la laine et la soie.

On obtiendra le chlorhydrate (*jaune d'aniline*), en ajoutant de l'acide chlorhydrique (ClH) à la solution précédente et concentrant. Ce corps est en cristaux bleus d'acier, solubles dans l'eau en jaune d'or, très solubles également dans l'alcool et l'éther.

Indulines. — En chauffant 4 à 5 heures à 110°, un mélange de paramidoazobenzène, de chlorhydrate d'aniline et d'aniline, on obtient un chlorhydrate d'induline insoluble. Les sels alcalins des dérivés sulfo-conjugués de cette base, $C^{18}H^{15}Az^3$, sont des matières colorantes bleues, solubles.

La *phénylrosinduline* :

$$C^{10}H^5 \begin{smallmatrix} = Az \\ - Az \end{smallmatrix} > C^6H^4 \quad \text{avec} \quad C^6H^5{-}Az \text{ (lié par } \| \text{ à } C^{10}H^5\text{)}, \quad C^6H^5 \text{ (lié par } | \text{ à } Az\text{)}$$

est une induline dérivée de la naphtaline dont les dérivés sulfonés, désignés sous les noms d'*azocarmin*, de *rosazine*, de *rosinduline* sont employés, depuis peu, pour remplacer l'orseille.

Colorants azoïques. — Les composés azoïques et diazoïques, très nombreux, comprennent un grand nombre de matières colorantes employées en teinture.

Parmi ces matières, nous citerons :

Pour le coton,

La *chrysoïdine* (chlorhydrate de diamidoazobenzène) :

$$C^6H^5.Az = Az.\ C^6H^3 < \begin{smallmatrix} AzH^2 \\ AzH^2.HCl \end{smallmatrix}$$

Le *brun Bismarck* (chlorhydrate de triamidoazobenzène] :

$$C^6H^4 < \begin{smallmatrix} AzH^2 \\ Az = Az.C^6H^3 < \begin{smallmatrix} AzH^2.HCl \\ AzH^2.HCl \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$$

Les dérivés de la benzidine $\begin{matrix} C^6H^4.AzH^2 \\ | \\ C^6H^4.AzH^2 \end{matrix}$ teignent directement le coton ; les nuances résistent aux solutions savonneuses ;.

Le *Rouge Congo* (tétrazodiphénylnaphtionate de sodium) :

$$\begin{matrix} C^6H^4. - Az = Az - C^{10}H^5 < \begin{smallmatrix} SO^3Na \\ AzH^2 \end{smallmatrix} \\ | \\ C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^5 < \begin{smallmatrix} AzH^2 \\ SO^3Na \end{smallmatrix} \end{matrix}$$

La *benzopurpurine* B (tétrazoditotyl-β-naphtylamine-β-monosulfonate de sodium) :

$$\begin{array}{l} C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ Az = Az - C^{10}H^5 \begin{cases} SO^3Na \\ AzH^2 \end{cases} \end{cases} \\ | \\ C^6H^3 \begin{cases} Az = Az - C^{10}H^5 \begin{cases} AzH^2 \\ SO^3Na \end{cases} \\ CH^3 \end{cases} \end{array}$$

Le *jaune Congo :*

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ SO^3Na \end{cases} \\ | \\ C^6H^4 - Az = Az - C^6H^5.\ ONa \end{array}$$

La *benzoazurine* :

$$\begin{array}{l} C^6H^3 \begin{cases} OCH^3 \\ Az = Az - C^{10}H^5 \begin{cases} OH \\ SO^3Na \end{cases} \end{cases} \\ | \\ C^6H^3 \begin{cases} Az = Az - C^{10}H^5 \begin{cases} SO^3Na \\ OH \end{cases} \\ OCH^3 \end{cases} \end{array}$$

Le *bleu de benzidine* :

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4 \begin{cases} OH\ (\beta) \\ (SO^3Na)^2 \end{cases} \\ | \\ C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4 \begin{cases} OH \\ (SO^3Na)^2 \end{cases} \end{array}$$

Le *noir diamine* B

$$\begin{array}{l} C^2H^5O - C^6H^3 - Az = Az - C^{10}H^4 \begin{cases} OH \\ SO^3Na \\ AzH^2 \end{cases} \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^4 \begin{cases} OH \\ SO^3Na \\ AzH^2 \end{cases} \end{array}$$

Pour la laine,

Le *jaune acide :*

$$C^6H^4 \begin{cases} SO^3Na \\ Az = Az - C^6H^4 \begin{cases} SO^3Na \\ AzH^2 \end{cases} \end{cases}$$

L'*orangé II* (sel de sodium de l'acide sulfanilique-azo-β-naphtol).

$$C^6H^4 \begin{cases} Az = Az.C^{10}H^6(OH)\beta \\ SO^3Na \end{cases}$$

L'*orangé III* (méthylorange ou hélianthine) n'est pas employé en teinture, mais comme indicateur dans l'analyse.

$$C^6H^4 \begin{cases} SO^3Na \\ Az = Az - C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{cases}$$

Le *ponceau 2 R* :

$$C^6H^3 \begin{cases} (CH^3)^2 \\ Az = Az.C^{10}H^4 \begin{cases} OH \\ (SO^3Na)^2 \end{cases} \end{cases}$$

La *roccelline* (β naphtol-azo-naphtionate de sodium) :

$$C^{10}H^6 \begin{cases} SO^3Na \\ Az = Az - C^{10}H^6.OH\,(\beta) \end{cases}$$

L'*azofuchsine B* :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ Az = Az - C^{10}H^5 \begin{cases} (OH)^2 \\ SO^3Na \end{cases} \end{cases}$$

La *tartrazine* :

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ C.Az = AzH.C^6H^4.SO^3Na \\ | \\ C.Az = AzH.C^6H^4.SO^3Na \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Quelquefois, le composé azoïque est formé sur la fibre même ; la *primuline*, par exemple,

$$CH^3\left(C^6H^3 \begin{matrix} \diagup Az \\ \diagdown S \end{matrix} \geqslant C\right)^{2\ ou\ 3} C^6H^3(AzH^2)\ SO^3Na),$$

découverte par Green en 1887, teint directement le coton en bain alcalin, surtout avec addition de sel marin (ClNa) et se transforme sur fibre en un composé diazoïque, par un passage dans une solution d'azotite de soude (AzO^2Na) à 1/2 °/₀, acidulée par l'acide sulfurique (SO^4H^2) ou chlorhydrique (12^{cc} par litre de ClH). Le composé diazoïque très instable, ainsi formé, se change en une matière colorante azoïque, en introduisant le tissu, immédiatement après diazotation, dans une solution d'un phénol ou d'une amine ; une solution alcaline (1,2 °/₀ NaHO) de β-naphtol (0,8 °/₀) développera du rouge ; une solution alcaline (1 °/₀ NaHO) de résorcine (0,6 °/₀) de l'orangé ; une solution acide (10^{cc} par litre de ClH) d'α-naphtylamine (1,2 °/₀), une couleur pourpre ; une solution à 1,2 °/₀ d'iconogène, une couleur noire, etc.

Le composé diazoïque étant altérable à la lumière, peut donner des photocopies, diversement colorées, sur tissu ou sur papier avec un positif photographique ou avec un dessin sur papier transparent. Après passage dans une solution chaude de primuline à 3 °/₀ et diazotation, on expose quelques instants à la lumière, au châssis-presse, puis on introduit dans un bain de développement choisi selon la couleur que l'on veut obtenir.

TROISIÈME PARTIE

ANALYSES

SOIXANTE-ET-UNIÈME LEÇON. — Analyse des eaux. — Recherche des substances minérales en solution. — Hydrotimétrie. — Recherche des matières organiques.

ANALYSE DES EAUX.

I. — RECHERCHE QUALITATIVE DES SUBSTANCES MINÉRALES EN SOLUTION.

Carbonate de chaux. — Le carbonate de chaux se reconnaît dans l'eau par addition de quelques gouttes d'une solution alcoolique de bois de Campêche. Cette solution jaune se colore en violet, d'autant plus foncé que l'eau contient plus de carbonate.

Sulfates. — Une eau, qui renferme des sulfates, donne, avec un sel de baryte, un précipité insoluble dans les acides.

Chaux. — L'oxalate d'ammoniaque précipite en blanc les eaux qui contiennent des sels de chaux. Le précipité est soluble dans l'acide azotique.

Chlorures. — L'azotate d'argent précipite en blanc l'eau tenant des chlorures en solution. Le précipité est soluble dans l'ammoniaque.

Azotates. — On évapore, lentement et presque à siccité, 2 à 3 litres d'eau et on reprend le résidu par l'alcool qui dissout l'azotate de chaux. On évapore ensuite au bain-marie. Le sel sera caractérisé par les procédés ordinaires.

Iode. — Le résidu sec de quelques litres d'eau, additionné de $0^{gr}.1$ de carbonate de potasse est repris par l'alcool et la solution évaporée au bain-marie. On l'additionne ensuite d'eau amidonnée et d'une goutte d'acide azotique chargé de vapeurs nitreuses. Il se produit une coloration bleue en présence de l'iode.

Résidu sec (1). — On évapore 100^{cc} d'eau, d'abord directement, puis au bain-marie, dans une capsule en platine à fond plat et on termine en chauffant à l'étuve à 180°, pendant 2 heures. On pèse, on porte au rouge et on pèse de nouveau. La différence entre ces deux pesées représente le poids des matières organiques et des produits volatils (généralement l'anhydride carbonique combiné) (2).

---

(1) Un litre d'eau potable ne doit pas contenir plus de 0gr.5 de sels minéraux et en particulier plus de 0gr.2 de sulfate de chaux.

(2) On peut éviter la perte provenant de la destruction des carbonates, en réchauffant la capsule vers 120°, après avoir humecté le résidu avec quelques gouttes d'une solution de carbonate d'ammoniaque. — On effectue alors la seconde pesée. La différence représente seulement le poids des matières organiques, s'il n'y a pas d'autres produits volatils.

II. — HYDROTIMÉTRIE.

L'hydrotimétrie a pour but de doser la quantité de sels calcaires et magnésiens, contenus dans une eau ; on emploie pour cela deux liqueurs :

a) — *Liqueur hydrotimétrique.* — Elle se prépare comme suit :

On porte à l'ébullition, pendant quelques minutes, dans un ballon, au bain-marie, le mélange suivant :

30^{cc} huile d'olives ou d'amandes douces ;
10^{cc} solution de 3$^{gr.}$ de soude caustique ;
10^{cc} alcool à 90°.

On ajoute 800^{cc} d'alcool ; après dissolution, on filtre et on complète le volume refroidi à 1 litre avec de l'eau distillée.

La liqueur se conserve dans de petits flacons pleins et bouchés à l'émeri.

b) — Solution de 0$^{gr.}$55 de chlorure de baryum cristallisé pur et sec ($Cl^2Ba + 2H^2O$), ou de 0$^{gr.}$59 d'azotate de baryte ou encore de 0$^{gr.}$25 de chlorure de calcium dans 1 litre d'eau distillée.

Mode opératoire. — On introduit la liqueur savonneuse dans une burette graduée ; l'indication en degrés ne part que de la seconde division marquée 0°. — Le volume de 23 divisions, c'est-à-dire celui compris depuis le trait supérieur jusqu'à celui marqué 22 est de 2^{cc}4.

On vérifie d'abord la liqueur savonneuse, au moyen de la solution (*b*) dont on introduit 40^{cc} dans un flacon spécial divisé de 10^{cc} en 10^{cc}. On doit verser, dans le flacon, 23 divisions de la liqueur savonneuse, c'est-à-dire que la solution doit marquer 22, pour obtenir, par l'agitation, une mousse de 1/2 cent. persistante pendant 5 minutes.

S'il en fallait plus ou moins, on modifierait la composition de la liqueur savonneuse, ou bien l'on ferait la correction par la formule suivante : $x = \frac{22}{m}(n + 1) - 1$ (m étant le degré marqué par la liqueur d'épreuve, n celui marqué par l'eau à essayer et x le degré réel de cette même eau).

Il est bon de vérifier l'eau distillée qui, dans les mêmes conditions, doit marquer 0°, c'est-à-dire qu'il doit suffire de la division de liqueur savonneuse non portée dans la graduation, pour produire la mousse persistante dans 40cc.

On détermine ensuite de la même manière :

a. — Le degré de l'eau à analyser, en opérant sur 40cc., ou au besoin, si elle était trop calcaire sur 20cc. ou 10cc. seulement, en complétant le volume à 40cc. avec de l'eau distillée marquant 0° ; dans ce cas, les résultats trouvés devraient être multipliés par 2 ou 4.

b. — Le degré de l'eau bouillie pendant 1/2 heure ; on ramène au volume primitif, par addition d'eau distillée bouillie, et on filtre.

c. — Le degré de l'eau non bouillie, mais précipitée par l'oxalate d'ammoniaque et filtrée.

d. — Le degré de l'eau bouillie, précipitée par l'oxalate d'ammoniaque et filtrée.

Le degré correspondant :

aux sels de magnésie seuls est	d
à l'anhydride carbonique	$c - d$
au carbonate de chaux	$a + d - b - c + 3°$
aux autres sels de chaux	$b - d - 3°$
Total :	a

Le carbonate de chaux précipite par l'ébullition, mais incomplètement ; les 3° représentent la proportion restant en solution. (*Boutron et Boudet.*)

Un degré hydrotimétrique correspond à peu près à 0gr. 01 de sels calcaires et magnésiens par litre d'eau ; il indique aussi, par litre, une précipitation d'environ 0gr.1 de savon.

Valeur en grammes pour 1 litre d'eau de 1° des corps suivants (*Boutron et Boudet*).			
Chaux	0,0057	Sulfate de magnésium	0.0125
Chlorure de calcium	0,0114	Chlorure de sodium	0.0120
Carbonate de calcium	0,0103	Sulfate de sodium	0,0146
Sulfate de calcium	0,0140	Anhydride sulfurique	0,0082
Magnésie	0,0042	Chlore	0,0073
Chlorure de magnésium	0,0090	Savon à 50 °/₀ d'eau	0,1061
Carbonate de magnésium	0,0088	Anhydride carbonique (5cc)	0,0099

Si l'on n'a pas de burette hydrotimétrique à sa disposition, on peut faire usage d'une burette graduée en dixièmes de cent. cubes. Soit P le nombre de cent. cubes nécessaire pour produire la mousse dans la liqueur d'épreuve et p dans l'eau à essayer. Le degré hydrotimétrique sera :

$$x = \frac{22}{\frac{230}{24} P - 1}\left(\frac{230}{24} p - 1\right) - 1 \text{ ou } x = \frac{115\,(22\,p - P) - 252}{115\ P - 12}$$

Cette formule a l'avantage d'être indépendante de la concentration de la liqueur savonneuse qui reste arbitraire.

Dans le cas particulier où cette liqueur marque 22°, la formule se simplifie et devient :

$$x = \frac{230}{24} p - 1 \quad \text{ou } x = 9{,}5833\,p - 1$$

III. — RECHERCHE DES MATIÈRES ORGANIQUES.

Essai avec le chlorure d'or. — Une eau, qui contient une certaine quantité de matières organiques, portée à l'ébullition, avec quelques gouttes d'une solution de chlorure d'or, prend une coloration brune due à un dépôt d'or métallique.

Essais avec le permanganate de potasse. — Une eau, qui contient des matières organiques, décolore une quantité d'autant plus grande d'une solution de permanganate, qu'elle en est plus chargée. Cependant ces matières se comportent à cet égard plus ou moins activement, suivant leur nature ; le sucre, la gomme, l'urée par exemple n'agissent que partiellement; d'autre part, les nitrites, l'hydrogène sulfuré, les sels de protoxyde de fer produisent également la décoloration. Il en résulte que ce procédé, tout en étant assez sensible, ne peut pas donner en général des résultats absolument précis.

Voici le mode opératoire, d'après l'*Agenda du chimiste.*

On fait usage des solutions suivantes :

a) Solution de $0^{gr.}7955$ de permanganate de potasse dans 2 litres d'eau.

b) Solution de $5^{gr.}$ environ de sulfate ferreux cristallisé additionnée de 20^{cc} d'acide sulfurique et complétée à 1 litre avec de l'eau distillée.

c) Solution saturée de bicarbonate de soude.

d) Acide sulfurique pur. — On en mélange, en refroidissant, 200^{cc} à 800^{cc} d'eau. Ce mélange est gardé dans un flacon à l'émeri.

e) Solution de $0^{gr.}788$ d'acide oxalique cristallisé pur dans 1 litre d'eau.

1° *Essai en liqueur acide.*— Pour chaque série d'opérations faites simultanément, on fait bouillir, dans un ballon, 200^{cc} d'eau distillée avec 10^{cc} d'acide sulfurique et 20^{cc} de permanganate, en prolongeant l'ébullition exactement pendant 10 minutes et en la régularisant par un peu de pierre ponce ; on opère, en même temps et de la même manière, avec les eaux à analyser dont on porte à l'ébullition, dans des ballons, 200^{cc} additionnés de 10^{cc} d'acide sulfurique et de 20$^{gr.}$ de permanganate. Au bout de 10 minutes, on plonge tous les ballons dans l'eau froide, et quand ils sont ramenés vers 30°, on verse, dans chacun d'eux, 20^{cc} de la solution de sulfate ferreux, puis on ramène au rose avec le permanganate.

La différence, entre le volume consommé par l'eau distillée et celui consommé par chaque eau à analyser, est calculée, à raison de 1/2 milligr. d'oxygène par litre, pour 1^{cc} de permanganate.

On peut encore opérer comme suit : on introduit, dans un ballon, 100^{cc} d'eau distillée et dans un autre, 100^{cc} de l'eau à essayer ; on ajoute, de part et d'autre, 5^{cc} d'acide sulfurique étendu de 3 fois son volume d'eau et 5^{cc} de solution de permanganate (0$^{gr.}$3182 par litre), soit un léger excès. On porte les liqueurs à l'ébullition pendant 10 minutes, on refroidit et on ajoute 10^{cc} de solution d'acide oxalique (0$^{gr.}$63 par litre) et de l'acide sulfurique On ramène au rose par le permanganate.

La différence, entre le volume de permanganate employé pour l'eau à essayer et pour l'eau distillée, est calculée, à raison de 0,0063 d'acide oxalique ou 0$^{gr.}$0008 d'oxygène par litre, pour 1^{cc} de permanganate.

1$^{mmg.}$ d'oxygène équivaut à 7^{mm}88 d'acide oxalique.

La solution de permanganate s'altérant rapidement, il vaut mieux ne la préparer qu'au moment d'en faire usage, ou bien la titrer, chaque fois, par l'acide oxalique. Dans 10^{cc} de la

solution d'acide oxalique, on ajoute assez d'acide sulfurique pur pour échauffer la solution à 50°-60° et on verse le permanganate, jusqu'à coloration rose persistante.

2° *Essai en liqueur alcaline.* — On introduit, dans un ballon, 100cc d'eau à analyser et dans un autre, 200cc de la même eau ; on ajoute, dans chacun, 20cc de bicarbonate de soude et 20cc de permanganate. On fait bouillir, exactement 10 minutes, en régularisant comme plus haut, on laisse refroidir rapidement dans l'eau, vers 30° ; on ajoute 10cc d'acide sulfurique et 20cc de sulfate ferreux ; on ramène au rose par le permanganate ; la différence entre les 2 volumes est calculée, en oxygène, à raison de 1milligr. par litre pour 1cc de permanganate.

Une eau potable ne doit pas absorber plus de 2 à 3 milligr. d'oxygène par litre.

SOIXANTE-DEUXIÈME LEÇON. — Liqueurs normales. — Alcalimétrie et acidimétrie. — Essai des savons. — Chlorométrie.

LIQUEURS NORMALES.

On désigne sous le nom d'équivalent d'un acide, d'un anhydride ou d'une base d'atomicité n, [1] le quotient de leur poids moléculaire par le nombre n.

Les liqueurs normales, dont on fait usage dans l'alcalimétrio et l'acidémétrie, sont celles qui contiennent, par litre, un équivalent exprimé en grammes. Les liqueurs normales décimes renferment un équivalent dans 10 litres ; les liqueurs normales centimes, dans 100 litres.

---

(1) L'atomicité d'un acide se mesure par le nombre d'atomes d'hydrogène remplaçable qu'il contient ; l'atomicité d'une base est le nombre d'atomes d'hydrogène que le métal de la base peut remplacer dans un acide.

Pour les solutions salines, on prend comme équivalent le poids moléculaire du sel ou le produit de ce poids par un facteur simple égal au nombre des molécules de la substance intervenant dans la réaction.

Voici les proportions par litre pour quelques liqueurs normales :

Anhydride sulfurique	40
Acide sulfurique normal...	49
Anhydride azotique	54
Acide azot. monohydraté..	63
Acide chlorhydrique	36,45
Anhydride oxalique	36
Acide oxalique cristallisé	63
Anhydride acétique	51
Acide acét. monohydraté.	60
Anhydride tartrique.......	66
Acide tartr. monohydraté.	75
Anhydride citrique........	58
Acide citrique cristallisé..	70
Bitartrate de potasse pur et sec	188,11
Potasse caustique anhydre	47
— — hydratée	56,1
Soude caustique anhydre	35
— — hydratée	40
Carbonate de soude anhydre	53
— — cristallisé	143
Permanganate de potasse	316
Hyposulfite de soude.....	248

ALCALIMÉTRIE ET ACIDIMÉTRIE.

Dans un vase cylindrique à précipiter, on introduit m cent. cubes (généralement 10^{cc}) de solution d'un alcali ou d'un acide d'équivalent A, solution qui renferme, par litre, a $^{gr.}$ du corps, d'après la pesée, et en réalité x $^{gr.}$ (x inconnue), le corps étant plus ou moins pur.

On ajoute aussi quelques gouttes de teinture de tournesol ou mieux d'une solution d'hélianthine. D'autre part, au moyen d'une burette graduée en 1/10 de cent. cubes, on verse jusqu'à neutralisation, soit n cent. cubes, d'une solution d'un acide pour neutraliser un alcali, d'une solution alcaline pour neutraliser un acide ; B représentera l'équivalent du corps dont la solution introduite dans la burette renfermera, par litre, b $^{gr.}$ d'après la pesée et y $^{gr.}$ en réalité.

Or, les volumes qui se neutralisent, sont inversement proportionnels aux concentrations réelles et directement proportionnels aux équivalents, donc $\frac{n}{m} = \frac{B}{A} \times \frac{x}{y}$

et $x = \frac{n}{m} \times \frac{B}{A} \times y$

Si $y = b$, c'est-à-dire si le corps, en solution dans la burette, est pur, x peut être calculé : $x = \frac{n}{m} \times \frac{A}{B} \times b$.

Inversement si $x = a$, on aura : $y = \frac{m}{n} \times \frac{B}{A} \times a$.

La formule précédente se simplifie dans le cas de liqueurs normales ($a = B$, $b = B$). Si nous supposons, de plus, $m = 10$, on aura : $x = \frac{n}{10} \times A$; le titre, ou la mesure du degré de pureté du corps contenu dans le vase à précipiter, est : $\frac{x}{a} = \frac{n}{10}$.

On aurait de même : $y = B \times \frac{10}{n}$ et pour le titre : $\frac{y}{b} = \frac{10}{n}$

La solution normale d'acide oxalique s'altérant peu dans l'obscurité, en flacons bouchés, sert pour la préparation des autres liqueurs normales.

Ainsi, on déterminera, comme ci-dessus, en opérant sur 10^{cc} de soude caustique le titre $\frac{n}{10}$ de cette soude, au moyen de la liqueur normale d'acide oxalique. Et l'on rendra cette solution de soude normale ($n = 10$) soit en la diluant, soit en la renforçant, de manière qu'elle neutralise l'acide oxalique à volume égal.

En introduisant, dans deux vases à précipiter, 10^{cc} d'une solution alcaline quelconque, on déterminera le nombre de cent. cubes nécessaire pour opérer la neutralisation, dans l'un

(n) avec l'acide oxalique normal ; dans l'autre (n'), avec la solution d'acide sulfurique, par exemple ; le titre de cet acide est ainsi $\frac{n'}{n}$; on l'amènera à l'unité (n' =n) par addition d'eau ou d'acide concentré.

D'après M. Joly, une solution de borax est avantageusement employée pour le titrage des acides minéraux ; cette solution se comporte comme une liqueur alcaline, en présence de l'hélianthine, et elle conserve son titre rigoureusement sans altérer les vases de verre.

Remarques sur l'emploi des indicateurs. Lorsqu'on se sert de la teinture de tournesol comme indicateur, il est nécessaire de maintenir en ébullition le liquide alcalin pendant l'addition d'acide, afin de chasser complètement l'anhydride carbonique ; or il peut arriver, dans ces conditions, que le verre subisse une altération. On évite ces inconvénients, en substituant au tournesol, le méthylorange ou hélianthine, en solution aqueuse diluée (1gr. par litre) ; le dosage se fait alors à la température ordinaire ; mais, on ne peut employer pour le titrage que des acides minéraux et pas l'acide oxalique ; l'anhydride carbonique et l'acide sulfhydrique sont sans action sur cette matière colorante ; l'anhydride sulfureux et les composés nitreux l'altèrent.

Avec le méthylorange, la quantité d'acide décime, nécessaire pour produire le virage en liqueur neutre, est d'environ $0^{cc.}3$ pour $100^{cc.}$ de liquide et 4 gouttes d'indicateur.

La phénolphtaléine se colore en violet par les alcalis ; les acides ou anhydrides, même le gaz carbonique décolorent sa solution ; on ne peut en faire usage en présence de l'ammoniaque.

ESSAI DES SAVONS, d'après LEEDS.

<table>
<tr><td colspan="10">On pèse 5 grammes de savon, on dessèche à 110°. La perte correspond à la teneur en eau. On traite par l'éther de pétrole.</td></tr>
<tr><td rowspan="5">La solution contient de la matière grasse non combinée, qui après l'évaporation du dissolvant est desséchée à 110° et pesée.</td><td colspan="9">Le résidu se compose de savon et de substances minérales. On traite par l'alcool.</td></tr>
<tr><td colspan="4">La solution contient du savon (acides gras, résine, alcali combiné), de la glycérine et de l'alcali libre. On ajoute deux ou trois gouttes de solution de phénolphtaléine et l'on titre, si c'est nécessaire, avec de l'acide sulfurique normal. La quantité employée de ce dernier correspondrait à l'alcali libre et serait calculée à l'état de NaHO. On ajoute de l'eau en grand excès, on expulse l'alcool par ébullition, on décompose par l'acide sulfurique normal en excès, on fait bouillir, on filtre et on lave.</td><td colspan="5">RÉSIDU : carbonate de soude, sel marin, sulfate de soude, soude, verre soluble, amidon et résidu insoluble. On reprend par 60 centim. cubes d'eau.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Le liquide filtré contient l'alcali combiné et la glycérine. L'excès d'acide sulfurique est titré par la soude normale.</td><td colspan="2" rowspan="2">Le résidu se compose d'acide gras et de résine. On le dessèche à 110° et on le pèse. On en dissout une partie dans 20cc. d'alcool concentré, on ajoute de la phénolphtaléine et on saponifie avec de la soude en léger excès. On fait bouillir ; on laisse refroidir, on remplit avec de l'éther à 100cc., on décompose, en ajoutant de l'azotate d'argent en poudre fine, on agite pendant 10 minutes et on laisse déposer.</td><td colspan="4">Liquide filtré : CO^3Na^2, ClNa, SO^4Na^2, et verre soluble. On divise en 4 parties.</td><td rowspan="3">RÉSIDU : amidon et résidu insoluble. On dessèche et on pèse. On intervertit l'amidon, on dose le sucre formé par la solution de Fehling, on calcule en amidon, dont on retranche le poids du poids total du résidu insoluble, afin d'obtenir les substances minérales.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Le reste de l'acide sulfurique employé correspond à la quantité de l'alcali qui se trouvait en combinaison, et on calcule à l'état de Na^2O</td><td rowspan="2">Après le titrage, on évapore à sec au bain marie, on traite par l'alcool absolu, on évapore la solution alcoolique dans une capsule tarée, on dessèche et on pèse la glycérine ainsi obtenue</td><td rowspan="2">CO^3Na^2
—
On titre avec l'acide sulfurique normal et on calcule à l'état de CO^3Na^2</td><td rowspan="2">ClNa
—
On titre avec la solution d'argent ou on pèse à l'état de chlorure d'argent et on calcule en ClNa</td><td rowspan="2">SO^4Na^2
—
On pèse à l'état de SO^4Ba et on calcule à l'état de SO^4Na^2</td><td rowspan="2">Verre soluble
—
On décompose par l'acide chlorhydrique, on sépare l'acide silicique et on dose la soude et l'acide silicique.</td></tr>
<tr><td>Le précipité est formé de stéarate, de palmitate et d'oléate d'argent</td><td>La solution contient du résinate d'argent. On en filtre 50cc., on décompose avec 20cc. d'acide chlorhydrique (1.2), on laisse déposer le chlorure d'argent et on évapore dans une capsule tarée une partie aliquote de la solution éthérée. On dessèche à 110° et l'on pèse. Le résidu se compose d'acide résinique, qui par 10cc. de solution évaporée, renferme encore environ 0gr. 00235 d'acide oléique. En retranchant la résine de la quantité totale de ce dernier et des autres acides gras, on obtient le poids de ceux-ci.</td></tr>
</table>

CHLOROMÉTRIE.

Dissolution de chlorure de chaux.

On délaye, dans l'eau, $10^{gr.}$ du chlorure de chaux à essayer finement broyé ; on complète le volume à 1 litre avec de l'eau distillée ; on agite et on emploie la liqueur de suite, sans laisser déposer.

Première méthode. — Dans un vase à précipiter, on introduit :

1° — 10^{cc} d'une solution de $4^{grs.}$ 425 d'anhydride arsénieux vitreux dans l'acide chlorhydrique, complétée à 1 litre avec de l'eau ;

2° — 100 à 150^{cc} d'eau ;

3° — Une goutte d'une solution de sulfate d'indigo ;

4° — Au moyen d'une burette graduée en $1/10^e$ de cent. cubes, la solution de chlorure de chaux, jusqu'à décoloration, soit n cent. cubes.

La solution d'anhydride arsénieux exige son volume de gaz chlore pour sa complète oxydation ; il en résulte que n^{cc} de la solution de chlorure de chaux renferme 10^{cc} de gaz chlore, par conséquent 1 litre en renfermera $\frac{10}{n} \times 1000^{cc}$ et 1 kilog. de ce chlorure $\frac{10}{n} \times 1000 \times 100^{cc}$ ou $\frac{1000}{n}$ litres.

C'est ce nombre $\frac{1000}{n}$, ou volume de gaz chlore contenu dans 1kg. de chlorure de chaux, qu'on appelle titre chlorométrique.

Deuxième méthode. — On fait usage d'une solution de $35^{gr.}13$ de sulfate double d'ammoniaque et de fer dans 1 litre d'eau, qu'on acidule par quelques gouttes d'acide sulfurique.

Dans un vase à précipiter, on introduit :

1. — 10 ^{cc} de la solution de sulfate double ;
2. — 100 à 150^{cc} d'eau ;
3. — Quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur.
4. — On y verse, goutte à goutte, au moyen d'une burette graduée, la solution de chlorure de chaux, jusqu'à peroxydation complète du fer, que l'on reconnaît à la coloration bleue développée au contact de l'agitateur, qui sert à remuer le mélange, avec une capsule humectée d'une solution de ferricyanure de potassium.

Le calcul s'établit comme précédemment ; le titre est $\frac{1000}{n}$.

SOIXANTE-TROISIÈME LEÇON. — Analyse des substances minérales par voie sèche. — Essais au chalumeau.

Le chalumeau est un instrument qui sert à diriger, sur une flamme, un jet régulier d'air, dans le but d'en activer la combustion. On distingue, généralement, plusieurs parties dans une flamme ; à la suite de la région intérieure, de température peu élevée, où la combustion ne peut s'effectuer faute d'oxygène, vient une zône brillante (zône de réduction), où la combustion est incomplète, puis une zône extérieure (zône d'oxydation) peu éclairante, mais plus chaude et dans laquelle aucune partie n'échappe à la combustion. Au moyen du chalumeau, on peut faire varier, à volonté, l'amplitude des zônes de réduction ou d'oxydation de la flamme d'une lampe ou d'une bougie.

ESSAI DANS UN TUBE FERMÉ.

Dans un tube de verre de 60 à 70 $^{m}/_{m}$ de longueur et de 5-7 $^{m}/_{m}$ de diamètre, fermé à une extrémité, on introduit la

substance à essayer. On la chauffe d'abord doucement, puis plus fortement, au moyen du chalumeau.

On observe s'il y a :

1° *Dégagement d'eau* : eau de cristallisation ou hygrométrique.

2° *Changement de couleur transitoire, sans décomposition* : oxydes de mercure, de plomb, d'étain, de zinc, de titane, de bismuth, biiodure de mercure, sesquioxyde de fer, chromate jaune de potasse.

3° *Changement de couleur permanent* : matières organiques, oxyde et cyanure d'argent, cyanure d'or, protoxydes hydratés de plomb, de manganèse, de fer, de bismuth, sels hydratés de cuivre, de fer, de nickel, de cobalt, sulfures de manganèse.

4° *Formation d'un sublimé* : combinaisons du soufre, du sélénium, de l'arsenic, de l'antimoine, sels de mercure et d'ammoniaque.

5° *Dégagement d'un gaz* :

Oxygène : plusieurs peroxydes, chlorates, bromates, iodates, quelques azotates.

Anhydride carbonique : quelques carbonates et oxalates.

Vapeurs rutilantes : azotates et azotites.

Anhydride arsénieux (odeur d'ail) avec sublimé noir brillant : arsénites et arséniates.

Anhydride sulfureux : hyposulfates, sulfates de cuivre, de mercure, de fer, de cobalt, d'alumine.

6° *Dépôt de charbon* : la plupart des matières organiques.

ESSAI DANS UN TUBE OUVERT.

On fait usage de tubes de verre de 6 à 8 $^m/_m$ de diamètre et de 15^{cent} de longueur, légèrement coudés à 2 ou 3^{cent} de l'une de leurs extrémités. On y introduit la matière à l'endroit de la

courbure qu'on chauffe, d'abord doucement et en maintenant le tube un peu incliné. On peut y reconnaître ainsi les mêmes substances que précédemment ; de plus, à cause du courant d'air qui se produit dans ces conditions, certains corps comme les sulfures, les arséniures, les séléniures, les osmiures se transforment en composés oxygénés plus facilement reconnaissables.

ESSAI SUR LE CHARBON.

On se sert d'un petit parallélépipède de bois de sapin qu'on carbonise avec soin. On y pratique une excavation de section plane, dans laquelle on introduit la matière et on la soumet à la flamme du chalumeau. Les sels alcalins et alcalino-terreux fondent sans se volatiliser et pénètrent dans les pores du charbon; quelquefois, on observe un changement de coloration temporaire, avec les oxydes de zinc, de plomb, de mercure, le chromate de plomb, etc., ou permanent, correspondant à une altération de la substance, avec le bioxyde de manganèse, le sesquioxyde de fer, les oxydes de nickel, de cobalt, de chrome, etc.

Les silicates, l'alumine, etc., sont presque infusibles et ne changent pas de couleur.

Réductions. — Les acides sulfurique et azotique sont partiellement réduits et donnent respectivement de l'acide sulfureux et des vapeurs rutilantes. Certains oxydes et leurs sels sont amenés à l'état métallique ; cette action est facilitée par la présence du carbonate de soude, de l'oxalate ou du cyanure de potassium. Si le métal réduit est ensuite oxydé et que le métal ou l'oxyde sont volatils, cet oxyde se dépose, autour de la matière, sous forme d'auréole. Cette auréole est blanche à froid avec l'étain (dont la réduction est très difficile) et le zinc et devient verte avec ce dernier, après avoir été imbibée d'une solution étendue d'azotate de cobalt et chauffée

fortement ; elle est jaune à chaud et à froid avec le bismuth, le molybdène et le plomb et devient verte, avec ce dernier, par l'azotate de cobalt ; elle est rouge foncé avec l'argent, jaune orangé avec le cadmium, grise d'acier avec le sélénium.

On distingue aussi des auréoles ou enduits formés par la matière volatilisée simplement, sans réduction préalable, qu'elle ait été ou non oxydée ; ces auréoles se produisent avec les composés halogénés du plomb, du bismuth, du cadmium, du mercure, de l'étain, de l'antimoine, du zinc et des alcalis, avec certains sulfures, etc.

PERLES.

On recourbe un fil de platine en crochet et on plonge cette extrémité incandescente dans du borax ou du sel de phosphore pulvérisé, puis on le reporte dans la flamme du chalumeau. On obtient ainsi une perle incolore vitreuse qui, étant mise en contact, encore chaude, avec une très petite quantité de la matière à essayer ou de sa solution, et exposée ensuite dans la flamme, prend une coloration caractéristique. (Voir les tableaux d'analyse qualitative 64e leçon).

L'exposition successive, à plusieurs reprises, des perles à la température du chalumeau et au refroidissement de l'air s'appelle « le flamber ».

Le sel de phosphore (phosphate double de soude et d'ammoniaque) doit être préalablement déshydraté ; son emploi est plus long que celui du borax ; il donne généralement des colorations analogues plus vives, mais moins intenses. La coloration de la flamme, dans laquelle on introduit une petite quantité de la substance à essayer, donne, quelquefois, aussi des indications caractéristiques (64e leçon).

SOIXANTE-QUATRIÈME LEÇON. — Analyse des substances minérales par voie humide. — Séparation et détermination des bases.

DISSOLUTION.

1. — La substance pulvérisée est d'abord traitée par l'eau distillée ; on reconnaît qu'elle est insoluble, si l'eau, après filtration et évaporation, ne laisse aucun résidu. On essaye alors successivement, l'action des acides azotique (AzO^3H), chlorhydrique (ClH) et sulfurique (SO^4H^2), d'abord étendus, et s'il n'y a pas dissolution, on les fait agir concentrés, en chauffant légèrement. Au besoin, on emploie l'eau régale (1 vol. d'acide azotique pour 4 vol. d'acide chlorhydrique). L'attaque est souvent très lente avec les oxydes et carbonates naturels. On doit toujours se rendre compte de la nature des gaz dégagés.

La solution acide est évaporée presque à siccité, reprise par l'eau et neutralisée par l'ammoniaque (AzH^3).

2. — On peut, sauf avec les carbonates, soumettre la substance insoluble dans l'eau (H^2O), à une ébullition un peu prolongée avec cinq fois son poids de carbonate de soude (CO^3Na^2). Soit A l'acide et M le métal inconnu : on obtient $A(Na\text{-}H)^n$ soluble et CO^3M ou CO^3M^2 insoluble ; ce dernier sel est traité par l'acide azotique (AzO^3H) étendu de 4 fois son volume d'eau, qui le transforme en $(AzO^3)^2M$ ou AzO^3M soluble, avec dégagement d'anhydride carbonique (CO^2).

3 — Dans le cas, où l'analyse ne dispose que d'une solution aqueuse du sel, on la divise immédiatement en trois parts, dont une est mise en réserve, une seconde est immédiatement évaporée à siccité pour la recherche des acides par voie sèche, et enfin une troisième est destinée à la recherche des bases.

SÉPARATIONS.

1. — On divise les métaux ou les bases métalliques en cinq groupes distincts :

1[er] *groupe* : les sulfures sont insolubles dans l'eau, dans les acides et dans le sulfhydrate d'ammoniaque ;

2[e] *groupe* : les sulfures sont insolubles dans l'eau, dans les acides, mais solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque ;

3[e] *groupe* : les sulfures sont solubles dans les acides et insolubles dans l'eau ;

4[e] *groupe* : les sulfures sont solubles dans l'eau et les carbonates y sont insolubles ;

5[e] *groupe* : les sulfures et les carbonates sont solubles dans l'eau.

2. — On sépare d'abord les différents groupes, puis les différentes bases dans chaque groupe, au moyen de réactifs appropriés. — Les réactions de séparation se font dans des verres à pied, sur une quantité assez considérable, (100 à 200[cc.] par ex.), de la liqueur dont on dispose ; les autres se font, dans des tubes à essais, sur quelques cent. cubes seulement.

3. — L'acide sulfhydrique (H^2S), le sulfhydrate d'ammoniaque $[(AzH^4)^2S]$ et le carbonate d'ammoniaque $[(CO^3AzH^4)^2]$ servent à séparer les groupes. Quand ils ont donné un précipité, on filtre, puis on lave soigneusement ce précipité à l'eau chaude ; on doit s'assurer aussi que le même réactif ne produit plus rien dans la liqueur filtrée.

4. — Après lavage, le précipité de sulfures obtenu par H^2S est traité par $(AzH^4)^2S$ qui dissout exclusivement les sulfures appartenant au 2[ème] groupe. Cette solution, additionnée d'un léger excès d'acide chlorhydrique (ClH), laisse déposer, à nouveau, ces sulfures qui sont ainsi séparés de ceux du 1[er] groupe.

5. — On dissout dans l'acide azotique (AzO^3H) le précipité du 1er groupe (1) : dans l'acide chlorhydrique (ClH) celui du second: dans l'un des acides azotique (AzO^3H), chlorhydrique (ClH) ou sulfurique (SO^4H^2), celui du troisième; dans les acides azotique (AzO^3H) ou chlorhydrique (ClH), celui du quatrième. Dans cette solution acide, évaporée presque à siccité, reprise par l'eau et neutralisée par l'ammoniaque (AzH^3), on caractérise et on sépare, au besoin. les bases du groupe auquel appartient le précipité.

6. — Il est quelquefois utile d'enlever à la liqueur filtrée l'excès de réactif employé, avant d'y rechercher les bases des groupes suivants. On peut se débarrasser de H^2S par l'ébullition, de $(AzH^4)^2S$ par ClH et de $CO^3(AzH^4)^2$ par évaporation et calcination au rouge. Cette dernière opération est indispensable, si l'on doit rechercher la potasse ou la soude dans la liqueur, après avoir séparé d'autres bases par des sels ammoniacaux.

ESSAIS PRÉLIMINAIRES.

1. — Eau. — (H^2O). — La dissolution du sel, versée dans l'eau, donne un précipité, quand les liqueurs ne sont pas trop acides, avec les sels de *bismuth, d'antimoine, d'étain,* quelquefois de *mercure,* avec le *sous-chlorure de cuivre* (CuCl) dissous dans l'acide chlorhydrique (ClH). La précipitation est toujours incomplète.

2. — Potasse (KHO) ou soude caustique (NaHO). — Les sels ammoniacaux chauffés avec KHO ou NaHO dégagent de *l'ammoniaque* (AzH^3) reconnaissable à l'odeur, à la coloration bleue que prend le tournesol préablement rougi et aux vapeurs abondantes que ce gaz produit avec les acides.

---

(1) On emploie l'eau régale pour dissoudre l'or ou le platine.

Hypochlorite.— $Cl^2O.MO$. Les sels ammoniacaux, portés à l'ébullition avec un hypochlorite (par ex. chlorure de chaux), dégagent de l'azote.

La présence d'un sel ammoniacal ne gêne aucunement les réactions des 4 premiers groupes.

3. Acide sulfurique (SO^4H^2). — Les sels de *plomb*, de *calcium* (en solutions concentrées), de *baryum* et de *strontium* sont précipités à l'état de sulfates par SO^4H^2 étendu. — Le sulfate de plomb noircit par H^2S.

4. Acide chlorhydrique (ClH). — Les sels de *plomb*, *mercure* (au minimum) et *argent* sont précipités à l'état de chlorures par ClH étendu. — Le chlorure de plomb (Cl^2Pb) est soluble dans l'eau bouillante, le chlorure de mercure (Cl^2Hg^2) dans une solution de chlore et le chlorure d'argent (ClAg) dans l'ammoniaque (AzH^3).

ClH donne également avec les *silicates* un précipité gélatineux de silice (SiO^2) et avec les *borates* dans les solutions concentrées et chaudes un précipité cristallin d'acide borique (BO^3H^3).

On essaye ensuite successivement, l'acide sulfhydrique (H^2S) après addition préalable de quelques gouttes de ClH, le sulfhydrate d'ammoniaque [$(AzH^4)^2S$], le carbonate d'ammoniaque [$CO^3(AzH^4)^2$], le phosphate de soude (PO^4HNa^2) mélangé de chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$) et d'ammoniaque (AzH^3).

Remarques. — On suppose, en suivant cette méthode, que l'on n'a pas de phosphates, borates, silicates, fluorures, oxalates combinés à des alcalis et dissous dans ClH. Ces corps seraient précipités par $(AzH^4)^2S$.

I. — SELS précipitant par H^2S dans une solution acide et dont les sulfures sont insolubles dans $(AzH^4)^2S$.

MÉTAUX	Acide sulfhydrique — H^2S	Ammoniaque — AzH^3	Carbonate d'ammoniaque — $CO^3(AzH^4)^2$	Iodure de potassium — IK	Ferrocyanure de potassium — $C^6Az^6FeK^4$	Ferricyanure de potassium — $C^{12}Az^{12}Fe^2K^6$	Lame métallique fer-zinc-cuivre — Fe—Zn—Cu	Couleur de la perle au borax — feu d'oxydation	BASES
PLATINE	précip. brun, lent à paraître à froid diffic. sol. dans $(AzH^4)^2S$	précipité jaune soluble	précipité jaune insoluble	color. brun rouge puis précip. brun	précipité jaune	»	avec Zn, précipité de Pt	»	PtO^2
ARGENT	précip. noir	précipité blanc soluble	précipité blanc jaune soluble	préc. jaunât. insol. dans AzO^3H	précipité blanc	préc. brun rouge	dépôt de Ag blanc	Incolore Blanche opaque au flamber	Ag^2O
MERCURE au minimum	précip. noir	précipité noir insol.	précipité gris insoluble	précipité jaune vert	précipité blanc gélatineux	préc. rouge brun devenant blanc	avec Cu, dépôt de Hg	»	Hg^2O
MERCURE au maximum	précip. blanc dev. noir par exc. H^2S	précipité blanc soluble	précipité blanc soluble	précipité rouge soluble	précipité blanc devenant bleu	précipité jaune sauf dans Cl^2Hg	avec Cu, dépôt de Hg	»	HgO
CUIVRE au minimum	précip. noir	précip. jaune or sol.; solut. incol. bleuiss.	solution incolore bleuissant à l'air	préc. blanc	»	»	avec Fe, dépôt de Cu	bleue	Cu^2O
CUIVRE au maximum	précip. noir	préc. bleu sol. (eau céleste)	précip. verdâtre sol. (eau céleste)	préc. blanc	préc. rouge brun insoluble dans ClH	préc. jaune verd. insoluble dans ClH	avec Fe, dépôt de Cu	bleue	CuO
PLOMB	précip. noir	précipité blanc insol.	précipité blanc insoluble	précipité jaune soluble	précipité blanc	»	avec Fe, Zn, Sn dépôt noir	Incolore	PbO
BISMUTH	précip. noir	précipité blanc insol.	précipité blanc insoluble	précipité brun soluble	précipité blanc insoluble dans ClH	précipité jaune insoluble dans ClH	avec Zn, Cu, Sn dépôt noir	Incolore	Bi^2O^3
CADMIUM	précip. jaune	précipité blanc soluble	précipité blanc insoluble	»	précipité blanc soluble dans ClH	précipité jaune soluble dans ClH	lamelles grises	Incolore. Blanche opaque au flamber	CdO

Les sels de sesquioxyde de fer (Fe^2O^3) sont réduits au minimum par H^2S, avec dépôt laiteux de soufre qu'on distingue facilement d'un précipité.

On sépare le plomb par l'acide sulfurique (SO^4H^2) étendu ; le platine, qui se trouve le plus souvent à l'état de Cl^4Pt, par le chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$) ; l'argent par l'acide chlorhydrique (ClH).

Les sulfures des autres métaux sont traités par l'acide azotique (AzO^3H) étendu; HgS ne se dissout pas ; CdS, CuS, Bi^2S^3 se dissolvent.

La dissolution est traitée par le cyanure de potassium (CAzK) qui ne précipite que le bismuth ; on sépare le cuivre du cadmium par un excès de carbonate d'ammoniaque [$CO^3(AzH^4)^2$].

II. — SELS PRÉCIPITANT par H^2S dans une solution acide et dont les sulfures sont solubles dans $(AzH^4)^2S$.

MÉTAUX et métalloïdes	Acide sulfhydrique — H^2S	Ammoniaque — AzH^3	Potasse ou soude caustique — KHO ou NaHO	Iodure de potassium — IK	Lame de zinc	Bases et anhydrides
OR........................	précipité brun lent à paraître ou coloration	précipité jaune rougeâtre insol.	précipité jaune rouge soluble	précipité jaune et coloration	précipité brun d'or soluble dans eau rég.	Au^2O^3
ANTIMOINE................	précipité orangé rouge	précipité blanc	précipité blanc soluble	»	précipité noir insoluble dans ClH	Sb^2O^3
ÉTAIN au minimum........	précipité brun	précipité blanc insoluble	précipité blanc soluble	précipité blanc jaunâtre	précipité de Sn soluble dans ClH	SnO
ÉTAIN au maximum........	précipité jaune sale	précipité blanc peu soluble	précipité blanc soluble	»	précipité de Sn soluble dans ClH	SnO^2
ARSENIC au minimum......	précipité jaune clair	»	»	»	précip. brun de As soluble dans AzO^3H	As^2O^3
ARSENIC au maximum......	précipité blanc jaunâtre lent à paraître	»	»	»	précip. brun de As soluble dans AzO^3H	As^2O^5

L'or est reconnu, dans la liqueur primitive, par le dépôt métallique produit par le sulfate de fer (SO^4Fe) ou l'acide oxalique ($C^2O^4H^2$) à chaud, et avec ce dernier réactif, par la coloration verte.

Les autres, séparés à l'état de sulfures, sont chauffés avec ClH auquel on ajoute, en plusieurs fois, de très petites quantités de chlorate de potasse (ClO^3K) ; on filtre et on met le liquide en contact avec une lame de zinc, les trois éléments se précipitent. Le précipité est traité par ClH qui dissout l'étain ; cette solution précipite en blanc par le bichlorure de mercure (Cl^2Hg) ; la partie non dissoute est traitée par l'acide azotique (AzO^3H) qui donne avec l'arsenic de l'anhydride arsénique (As^2O^5) soluble et avec l'antimoine de l'oxyde (Sb^2O^3) ou anhydride antimonieux insoluble.

Les sels antimonieux décolorent le permanganate de potasse ($Mn^2O^8K^2$). — Sb^2O^3 se dissout sous l'influence de la chaleur dans l'acide tartrique ($C^4H^6O^6$) additionné de ClH ; H^2S produit dans cette dissolution un précipité orangé.

L'azotate d'argent (AzO^3Ag) donne un précipité jaune, soluble dans l'ammoniaque (AzH^3), avec l'acide arsénieux (AsO^3H^3) ; un précipité rouge brique, soluble dans AzH^3, avec l'acide arsénique (AsO^4H^3).

On sépare As^2O^3 de As^2O^5, en ajoutant, à la solution, du chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$) puis le réactif magnésien ; As^2O^5 se précipite à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

III. — SELS ne précipitant point par H^2S dans une solution acide, mais précipitant par $(AzH^4)^2S$

MÉTAUX	Couleur de la dissolution	Sulfhydrate d'ammoniaque. $(AzH^4)^2S$	Ammoniaque en excès mêlée de chlorhydrate AzH^3 excès et $ClAzH^4$	Carbonate d'ammoniaque $CO^3 (AzH^4)^2$	Potasse ou soude caustique KHO ou NaHO	Ferrocyanure de potassium $C^6Az^6FeK^4$	Ferricyanure de potassium $C^{12} Az^{12} Fe^2 K^6$	Couleur de la perle au borax (feu d'oxydation)	BASES
ZINC	Incolore	précipité blanc	»	précipité blanc soluble	précipité blanc soluble	précipité blanc gélatineux insoluble dans ClH	précipité jaune rougeâtre, soluble dans ClH	Incolore	ZnO
COBALT	rouge, devenant bleue par ac. concentré	précipité noir	»	précipité rose soluble	précipité bleu verdâtre devenant brun	précipité vert insoluble dans ClH	précipité rouge brun, insoluble dans ClH	Bleue	CoO
NICKEL	verte	précipité noir	»	précipité vert pomme soluble	précipité vert pomme insoluble	précipité bleu verdâtre insoluble dans ClH	précipité jaune vert, insoluble dans ClH	rouge brun	NiO
CHROME	verte ou violette	précipité verdâtre de Cr^2O^3	précipité verdâtre (sels verts) précipité rouge (sels violets)	précipité verdâtre soluble	précipité verdâtre soluble	»	»	verte	Cr^2O^3
FER au minimum.......	vert clair	précipité noir	rien, mais précipité par trace $Fe^2 O^3$	précipité blanc verdâtre changeant à l'air	précipité blanc verdâtre, altérable à l'air	précipité blanc insoluble dans ClH bleuissant à l'air	précipité bleu foncé (Turnbull), insoluble ClH	jaune	FeO
FER au maximum	jaunâtre	précipité noir	précipité ocreux	précipité ocreux de Fe^2O^3	précipité ocreux de $Fe^2 O^3$	précipité bleu foncé (Prusse) insoluble ClH	coloration vert brun	jaune	Fe^2O^3
MANGANÈSE...........	rose très clair	précipité couleur chair	»	précipité blanc insoluble	précipité blanc devenant brun à l'air	précipité blanc rose	précipité brun	violette	MnO
ALUMINIUM	Incolore	précipité blanc de Al^2O^3	précipité blanc soluble	précipité blanc insoluble	précipité blanc soluble	précipité volumineux, avec temps	»	incolore	Al^2O^3

Le précipité produit par $(AzH^4)^2S$ est traité par l'acide chlorhydrique (ClH) étendu ; les sulfures de cobalt et de nickel ne se dissolvent pas, on les traite par l'eau régale, puis on acidule la dissolution par l'acide acétique ($C^2O^2H^4$) et on ajoute de l'azotite de potasse (AzO^2K) ; le cobalt est précipité à l'état d'azotite double de Co et K ; le nickel reste dans la liqueur et peut en être précipité par la potasse caustique (KHO).

Dans le cas de la présence du chrome, il faut avant tout l'éliminer ; on reprend le précipité de sulfures, auquel on ajoute du bioxyde de plomb (PbO^2) et une lessive concentrée de KHO ; on porte à l'ébullition et on précipite le chromate de plomb ($Cr\,O^4\,Pb$) formé par un excès d'acide acétique ($C^2O^2H^4$).

Le chrome étant éliminé, on procède à la recherche des autres bases. Le précipité de sulfures est dissous dans ClH auquel on ajoute un peu d'acide azotique (AzO^3H), pour peroxyder le fer. Dans cette solution bouillie et filtrée, on verse un excès d'une lessive concentrée de KHO ; il peut se former un précipité de sesquioxydes (ceux de fer et de manganèse sont insolubles dans un excès de réactif). On dissout une partie du précipité dans ClH et on y recherche le fer avec $C^6Az^6FeK^4$ ou avec le sulfocyanure de potassium CSAzK (coloration rouge sang). On détermine le degré d'oxydation dans la liqueur primitive. Une autre partie du précipité est chauffée, dans un tube, avec du bioxyde de plomb (PbO^2) et de l'acide azotique (AzO^3H) ; la masse prend une couleur cramoisie dans le cas de la présence du manganèse.

Dans la liqueur filtrée, après précipitation par KHO, on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$), puis de l'ammoniaque (AzH^3) en excès et on porte à l'ébullition ; l'alumine hydratée ($Al\,(OH)^6$) se précipite complètement, tandis que l'oxyde de zinc (ZnO) reste en solution. Le zinc serait précipité par H^2S à l'état de ZnS (seul sulfure blanc insoluble) en solution acétique, l'alumine dans les mêmes conditions ne se précipiterait pas.

IV — SELS ne précipitant ni par H^2S, ni par $(Az H^4)^2S$, mais précipitant par $CO^3(AzH^4)^2$

MÉTAUX	Chlorhydrate puis carbonate d'ammoniaque — $ClAzH^4$ puis $CO^3(AzH^4)^2$	Chlorhydrate puis oxalate d'ammoniaque — $ClAzH^4$ puis $C^2O^4(AzH^4)^2$	Chlorhydrate d'ammoniaque, excès d'ammoniaque et phosphate de soude — $ClAzH^4$ AzH^3 PO^4HNa^2	Acide fluosilicique — SiF^6H^2	Sulfate de chaux — SO^4Ca	Sulfate de strontiane — SO^4Sr	Bichromate de potasse — $Cr^2O^7K^2$	Coloration produite dans la flamme de l'alcool	BASES
CALCIUM	précipité blanc	précipité blanc	précipité blanc	»	»	»	»	rouge orangé	CaO
STRONTIUM	précipité blanc	précipité blanc	précipité blanc	»	précipité blanc	»		rouge carmin	SrO
BARYUM	précipité blanc	précipité blanc dans solutions concentrées	précipité blanc	précipité blanc cristallin	précipité blanc	précipité blanc	précipité jaune, soluble dans ClH	jaune vert	BaO

Le précipité, produit par $CO^3 (Az H^4)^2$, est lavé et dissous dans l'acide chlorhydrique (ClH) très étendu ; si la solution précipite par SO^4Ca, elle peut contenir les trois bases. Dans ce cas, on l'évapore à siccité et on traite le résidu par l'alcool absolu qui dissout les chlorures de calcium (Cl^2Ca) et de strontium (Cl^2Sr), mais pas celui de baryum. La solution alcoolique est ensuite débarrassée des traces de Cl^2Ba par SiF^6H^2. Le mélange de Cl^2Ca et Cl^2Sr dissous dans l'eau, est bouilli avec une solution de sulfate de potasse (SO^4K^2) qui élimine complètement la strontiane et une grande partie de la chaux, mais il reste toujours suffisamment de cette dernière base pour qu'elle puisse être décelée par $C^2O^4 (AzH^4)^2$ dans la liqueur filtrée.

L'acide sulfurique très étendu permet d'éliminer également la strontiane et la baryte seulement ; on recherche, alors comme précédemment, la chaux, dans la liqueur filtrée, par $C^2O^4 (AzH^4)^2$.

V. — SELS ne précipitant pas par H^2S, $(AzH^4)^2S$, $CO^3(AzH^4)^2$.

MÉTAUX	Chlorhydrate d'ammoniaque, excès d'ammoniaque et phosphate de soude — $ClAzH^4$ AzH^3 PO^4HNa^2	Potasse ou soude — KHO ou NaHO	Acide fluosilicique — SiF^6H^2	Sulfate d'alumine solution concentrée — $(SO^4)^3Al^2$	Tétrachlorure de platine solution concentrée et agitation — Cl^4Pt	Bitartrate de soude, solution concentrée, excès et agitation — $C^4O^6H^5Na$	Acide picrique solution concentrée — $C^6H^2(AzO^2)^3{}_{2.4.6}OH$	Periodate de potasse, solution concentrée — IO^4K	Pyroantimoniate de potasse, solution concentrée, agitation — Sb^2O^7KH	Coloration de la flamme de l'alcool	BASES
MAGNÉSIUM...	précipité blanc	précipité blanc en l'absence de AzH^3	»	»	»	»	»	»	»	»	MgO
AMMONIUM....	»	dégt. de AzH^3 en chauffant	rien, sauf dans liqueur très concentrée	dépôt lent d'alun	précipité jaune	précipité blanc		»	»	»	$(AzH^4)^2O$
POTASSIUM....	»	»	précipité gélatineux	dépôt lent d'alun	précipité jaune	précipité blanc	précipité jaune	»	»	violette	K^2O
SODIUM........	»	»	précipité gélatineux sauf en liqueur étendue	«	»	»	»	précipité blanc	précipité blanc cristallin	jaune	Na^2O

L'ammoniaque est recherchée dans la liqueur primitive. La présence de la magnésie est constatée par le précipité avec PO^4HNa^2. — Avant de rechercher la potasse ou la soude, on se débarrasse, par calcination, des sels ammoniacaux qui peuvent se trouver dans la liqueur ; le résidu est bouilli avec un léger excès d'eau de baryte, dans le but d'éliminer la magnésie par précipitation. La liqueur filtrée est ensuite additionnée d'acide sulfurique (SO^4H^2) qui précipite la baryte. Dans la liqueur débarrassée des sels de magnésie et d'ammoniaque, on reconnaît et on sépare la potasse par le chlorure de platine (Cl^4Pt) ou par l'acide picrique [$C^6H^2(AzO^2)^3{}_{2.4.6}$ OH]. Les sels de soude sont reconnus par le periodate, ou le pyroantimoniate de potasse.

Réactif de Nessler pour AzH^3. — A une solution chaude de 10gr. d'iodure de potassium (IK) dans 25cc d'eau, on ajoute du bichlorure de mercure (Cl^2Hg), jusqu'à ce que le précipité formé cesse de se redissoudre ; on filtre et on ajoute, après refroidissement, 25cc d'une lessive concentrée de soude caustique (NaHO), exempte de carbonate. On complète le volume à 200cc ; après addition de quelques gouttes de Cl^2Hg, on décante et on conserve à l'abri de l'air.

Les sels ammoniacaux donnent, avec ce réactif, un précipité jaune brun d'iodure de mercurammonium.

Autre réactif de AzH^3. — On peut reconnaître des traces d'ammoniaque ou de carbonate d'ammoniaque [$CO^3(AzH^4)^2$], dans une liqueur, en ajoutant quelques gouttes d'une solution de Cl^2Hg qui donne un précipité blanc. La réaction est plus sensible et on peut reconnaître un sel quelconque de AzH^3, si on additionne la liqueur de quelques gouttes d'une solution de carbonate de soude.

SOIXANTE-CINQUIÈME LEÇON. — Dosage des métaux.

PLATINE.

Le platine se dose, le plus souvent, à l'état métallique ; on le transforme en chloroplatinate d'ammonium ou mieux de potassium qui se décompose, par calcination, en chlore, platine et chlorure d'ammonium ou de potassium.

On peut également le doser à l'état de sulfure.

ARGENT.

Dosage à l'état de chlorure (ClAg). — Cette méthode s'applique en l'absence des sels qui dissolvent le chlorure d'argent ; le précipité doit être obtenu en évitant un excès d'acide chlorhydrique. — On a Ag = 0,75271 (ClAg).

Dosage à l'état métallique. — On réduit le sel d'argent par l'hydrogène naissant pur et sec.

Dosage volumétrique. — On fait usage des solutions suivantes :

a) Solution de chlorure de sodium contenant $N^{gr.}$ de sel par cent. cube.

b) Solution décime de chlorure de sodium contenant $\frac{N}{10}$ de sel par cent. cube.

c) Solution de $p^{gr.}$ d'argent chimiquement pur dans 10 p cent. cubes d'acide azotique (1,2) pur étendu à un litre.

1. — *Détermination du titre de la solution de chlorure.*— Dans m cent. cubes de la solution d'azotate d'argent, on verse avec une burette, la solution de chlorure et on termine par la

même solution décime, de façon à atteindre le point précis où le précipité cesse de se produire ; supposons qu'il ait fallu, en tout, n cent. cubes.

On aura $\frac{n \text{ (chlorure)}}{m \text{ (argent)}} = \frac{58.5}{108} \times \frac{p \text{ (argent)}}{1000 \text{ N (chlorure)}}$

Soit m = 100 et p = 1, on aura $N = \frac{0{,}054166}{n}$; on prend, en général, une solution de chlorure de sodium contenant 5gr. 4166 par litre ; si elle est exactement au titre, n = 10 et N = 0,0054166.

2. — *Essai.* — On opèrera, de même, sur 100cent. cubes de la solution d'argent à doser, contenant en totalité xgr. Supposons qu'on ait versé n′ cent. cubes de la solution de chlorure, on aura :

$$\frac{n'}{m} = \frac{58.5}{108} \times \frac{x}{100 \text{ N}} \text{ d'où } \frac{n'}{n} = \frac{x}{100} \times \frac{1000}{p} = \frac{10\,x}{p}$$

et $x = \frac{n'}{n} \times \frac{p}{10}$. Si p = 1 et n = 10, $x = 0{,}01 \times n'$.

MERCURE.

Le mercure peut se doser à l'état métallique, ou sous la forme de protochlorure, de bisulfure et de bioxyde. Quelquefois, on peut le volatiliser et déterminer la perte de poids que subit la matière.

Dosage à l'état métallique. — La solution de sel de mercure, bien débarrassée de toute trace d'azotate, est introduite dans un ballon très propre et additionnée d'un excès d'une solution de sel d'étain (Cl^2Sn), ou mieux d'acide phosphoreux (PO^3H^3). On ferme le ballon et on abandonne au refroidissement. Le mercure se rassemble en globules, on le lave à l'eau acidulée, puis à l'eau pure et on le sèche.

Dosage à l'état de sulfure. — Cette méthode donne, en général, de très bons résultats ; dans le cas de la présence de l'acide azotique (AzO^3H), on le neutralise par la potasse

(KHO), puis on ajoute du cyanure de potassium (CAzK) et on précipite par l'acide sulfhydrique (H^2S) ou le sulfhydrate d'ammoniaque [$(AzH^4)^2S$]. Si le sulfure est mélangé de soufre, on enlève ce dernier par un lavage au sulfure de carbone (CS^2).

$$Hg = 0,86202\ HgS.$$

CUIVRE.

Le cuivre peut être précipité à l'état métallique, ou sous forme de sous-oxyde ou de protoxyde, de sous-sulfure ou de protosulfure, de sulfocyanure.

Dosage à l'état métallique. — On peut procéder de plusieurs manières : 1° par électrolyse ; 2° par réduction, au moyen d'un courant d'hydrogène pur et sec ; 3° par précipitation avec le zinc ou le cadmium, en liqueur légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique (ClH), dans une capsule en porcelaine ou mieux en platine.

Dosage à l'état de protoxyde. — On précipite, à l'ébullition, par une solution étendue de potasse (KHO) ou de soude (NaHO).

$$Cu = 0,79864\ CuO.$$

Dosage à l'état de sous-sulfure. — Le précipité de sulfure de cuivre (CuS), lavé et additionné de soufre pulvérisé, est chauffé avec les cendres du filtre, au rouge, dans un courant d'hydrogène. Il se convertit en sous-sulfure Cu^2S.

$$Cu^2 = 0,79834\ Cu^2S.$$

Dosage à l'état de sulfocyanure cuivreux. — Cette méthode convient particulièrement pour l'analyse des alliages de cuivre (les sulfocyanures de métaux qui l'accompagnent étant solubles dans une liqueur acide). Dans la solution chlorhydrique, additionnée d'acide sulfureux (SO^3H^2) ou hypophosphoreux (PO^2H^3), on produit la précipitation du

cuivre seul par le sulfocyanure de potassium (CSAzK). Le précipité peut être converti en sulfure, en le chauffant au rouge, dans un courant d'hydrogène, après l'avoir additionné de soufre.

$$Cu = 0,5226\ (CAzSCu).$$

Dosage volumétrique.— On fait usage d'une solution de sulfure de sodium (Na^2S), qui en contient environ 30gr. par litre.

Dans la solution du sel de cuivre, additionnée d'un excès d'ammoniaque (AzH^3) et portée à l'ébullition, on ajoute lentement et en agitant, la solution de Na^2S, jusqu'à disparition de la couleur bleue.

Il faut, avant chaque essai, déterminer le titre de la solution de sulfure qui s'altère rapidement à l'air ; pour cela, on dissout 1gr. de cuivre pur dans 4cc d'acide azotique (AzO^3H) (1,3) ; on ajoute, à la liqueur, 50cc d'ammoniaque (AzH^3) et on complète à 100cc avec de l'eau. — Soit N le volume en cent. cubes de la liqueur de sulfure employée pour décolorer cette solution et n le volume employé pour décolorer la solution à essayer, le poids, en grammes, de cuivre que contient cette dernière, sera $x = \frac{n}{N}$.

Cette méthode peut être employée, même lorsque la solution renferme du sesquioxyde de fer (Fe^2O^3), du cadmium, du plomb, de l'étain ou de l'antimoine mais non, si elle contient du nickel, du cobalt, du mercure ou de l'argent.

PLOMB.

Le plomb peut être dosé à l'état métallique, ou sous forme d'oxyde, de sulfure, de sulfate, de chromate.

Dosage à l'état métallique. — On précipite le plomb, par le zinc ou le cadmium, dans une liqueur acidulée par

l'acide chlorhydrique (ClH) et légèrement chauffée. On peut encore, s'il s'agit du minerai ou galène, le réduire au rouge par le fer.

Dosage à l'état d'oxyde. — On précipite par le carbonate d'ammoniaque [$CO^3(AzH^4)^2$], ou mieux, par l'oxalate [$C^2O^4(Az\,H^4)^2$].

Le précipité lavé et séché est calciné légèrement.

$$Pb = 0{,}92822\ PbO.$$

Dosage à l'état de sulfure. — Le précipité est produit par l'acide sulfhydrique (H^2S), dans une liqueur froide ne contenant pas un excès d'acide. Après lavage et séchage, on l'introduit, avec les cendres du filtre et un peu de soufre, dans un creuset que l'on porte au rouge, dans un courant d'hydrogène.

$$Pb = 0{,}91620\ PbS.$$

Dosage à l'état de sulfate. — On précipite, par l'acide sulfurique (SO^4H^2) et on ajoute à la liqueur le double de son volume d'alcool. On sèche et on calcine d'après la méthode ordinaire.

$$Pb = 0{,}69293\ SO^4Pb.$$

Dosage à l'état de chromate. — On précipite, par le bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$), dans la solution acidulée par l'acide acétique ($C^2O^2H^4$). On lave et on sèche à 100°, en tenant compte du poids du filtre, ou bien on calcine légèrement.

$$Pb = 0{,}63901\ CrO^4Pb.$$

BISMUTH.

Le bismuth peut se doser à l'état d'oxyde. Le précipité est obtenu par le carbonate d'ammoniaque [$CO^3(AzH^4)^2$], soit directement, soit dans la solution azotique du précipité de sulfure ; on le sèche et on le calcine, en évitant sa fusion.

$$Bi^2 = 0{,}89656\ Bi^2O^3.$$

On obtient encore de très bons résultats, en le précipitant à l'état de chromate ; on verse sa solution, neutralisée autant que possible, dans une solution chaude de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$), qui doit être en léger excès. On lave, on sèche à 120° et on pèse.

$$Bi^2O^3 = 0{,}69854\ Cr^2O^7(BiO)^2.$$

On peut aussi le peser à l'état de sulfure, en le débarrassant du soufre s'il en contient, le lavant au sulfure de carbone (CS^2) et le séchant ensuite à 100°.

CADMIUM.

Dosage à l'état de sulfure. — Le précipité est obtenu par l'acide sulfhydrique (H^2S), en liqueur aussi peu acide que possible ; on le lave et on le débarrasse du soufre, s'il y a lieu, puis on le sèche à 100°.

$$Cd = 0{,}77742\ CdS.$$

Dosage à l'état d'oxyde. — On calcine le précipité obtenu par un carbonate alcalin.

$$Cd = 0{,}87498\ CdO.$$

OR.

L'or se dose à l'état métallique, soit par calcination des matières qui le contiennent sans autres substances fixes, soit par l'action des réducteurs sur les solutions de ses sels. Les réducteurs, les plus ordinairement employés, sont l'acide oxalique ($C^2O^4H^2$) et le sulfate de fer (SO^4Fe).

ANTIMOINE.

Dosage à l'état métallique. — On réduit le sulfure par un courant d'hydrogène pur et sec.

Dosage à l'état de sulfure. — La solution est acidulée par l'acide chlorhydrique (ClH) et additionnée d'acide tartrique ($C^4O^6H^6$), puis précipitée par l'acide sulfhydrique (H^2S) et

abandonnée à une douce chaleur (1). On recueille le précipité et on le sèche à 100°, dans un courant de gaz carbonique (CO^2). Dans le cas d'un excès de ClH, le précipité est mélangé de soufre, qu'on élimine en le chauffant un peu plus fortement.

$$Sb^2 = 0{,}71373\, Sb^2S^3.$$

Dosage à l'état d'antimoniate d'oxyde. — Le sulfure, débarrassé du soufre par le sulfure de carbone (CS^2) et humecté d'acide azotique (AzO^3H) (d = 1,42), est oxydé par 8 à 10 fois son poids d'acide azotique fumant; on évapore lentement au bain-marie et on termine par une calcination. Ce procédé est préférable au précédent, le sulfure contenant ordinairement une quantité plus ou moins grande de soufre.

$$Sb^2 = 0{,}78933\, Sb^2O^4.$$

Dosage volumétrique. — Dans 10cc d'une solution d'acide tartrique ($C^4O^6H^6$), on dissout un poids de substance renfermant 0gr.1 de Sb^2O^3 et on neutralise, à peu près, avec du carbonate de soude (CO^3Na^2); on verse ensuite 20cc. de solution saturée à froid de bicarbonate de soude (CO^3NaH), puis un peu d'empois, et goutte à goutte, la solution titrée d'iode jusqu'à ce que la coloration persiste, après agitation, au moins un instant. (*Fresenius*). Deux molécules d'iode correspondent à une molécule d'oxyde d'antimoine.

$$Sb^2O^3 + 2I^2 + 2Na^2O = Sb^2O^5 + 4INa.$$

ÉTAIN.

Dosage à l'état de bioxyde. — On le dose à l'état de bioxyde qu'on obtient, en traitant le métal ou le sel (sauf le chlorure qui est volatil) par l'acide azotique; on laisse réagir d'abord lentement, dans un grand ballon fermé par un verre

(1) L'acide tartrique empêche que le précipité ne soit mélangé de chlorure.

de montre. Lorsque l'acide métastannique formé paraît d'un blanc pur, on évapore à siccité, au bain-marie, dans une capsule ; on reprend par l'eau, on calcine au chalumeau, puis on pèse.

$$Sn = 0.78616\ SnO^2.$$

On peut transformer, en oxyde, le bisulfure ; on abandonne la liqueur dans laquelle s'est effectuée la précipitation, jusqu'à disparition de l'odeur d'acide sulfhydrique (H^2S) ; on recueille, on lave et on sèche incomplètement, puis on chauffe modérément dans un creuset, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz sulfureux (SO^2) ; on termine par une addition de carbonate d'ammoniaque [$CO^3(AzH^4)^2$] et une calcination plus forte.

Dosage volumétrique. — La solution chlorhydrique est additionnée de tartrate double de potasse et de soude ($C^4O^6H^4KNa$), puis d'un excès de carbonate de soude (CO^3Na^2) et d'un peu d'empois ; on y verse une solution d'iode dans l'iodure de potassium (IK), jusqu'à ce que la coloration bleue persiste. Une molécule d'iode correspond à une molécule d'étain.

ARSENIC.

Dosage à l'état d'arséniate de plomb. — Cette méthode s'applique en l'absence de toute substance pouvant donner un composé fixe avec l'oxyde de plomb (PbO), comme les acides sulfurique (SO^4H^2) et chlorhydrique (ClH), etc. La solution est additionnée d'à peu près cinq à six fois autant de PbO qu'elle contient d'anhydride arsénique (As^2O^5) ; PbO doit être pur et récemment préparé par calcination de l'azotate. — On évapore lentement et on termine en calcinant au rouge sombre. Le poids du résidu, diminué de celui de PbO, représente la quantité de As^2O^5.

Si l'on avait de l'anhydride arsénieux (As^2O^3), on l'oxyderait par l'acide azotique (AzO^3H), avant d'ajouter PbO, et la masse serait finalement calcinée, avec précaution, dans un creuset couvert.

Dosage à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. — L'arsenic, transformé en As^2O^5 par le chlorate de potasse (ClO^3K) et l'acide chlorhydrique (ClH), est additionné d'ammoniaque (AzH^3) et du réactif magnésien. On sèche le précipité à 100°.

$$\frac{1}{2}\ As^2O^5 = 0{,}60412\ (AsO^4MgAzH^4 + \frac{1}{2}H^2O).$$

Dosage à l'état de sulfure. — L'anhydride arsénique n'étant précipité que très lentement par l'acide sulfhydrique (H^2S), il est nécessaire de le réduire préalablement par l'anhydride sulfureux (SO^2), que l'on expulse ensuite par une chaleur modérée. La liqueur acidulée par ClH est précipitée par H^2S ; on laisse reposer une heure, puis on chasse l'excès de H^2S par l'anhydride carbonique (CO^2). On enlève le soufre précipité, au moyen du sulfure de carbone (CS^2).

$$As^2 = 0{,}60959\ As^2S^3.$$

Dosage volumétrique. — A une solution d'anhydride arsénieux (As^2O^3), ou d'un arsénite, bien neutralisée et contenant environ 0gr.1 de As^2O^3, on ajoute 20cc. d'une solution saturée de bicarbonate de soude (CO^3NaH), puis quelques cent. cubes d'empois, enfin la solution d'iode, jusqu'à ce que la coloration bleue persiste.

$$As^2O^3 + 2Na^2O + 2I^2 = As^2O^5 + 4INa.$$

ZINC.

Dosage à l'état d'oxyde. — Le précipité obtenu par le carbonate de soude (CO^3Na^2) est lavé avec soin et calciné au rouge.

$$Zn = 0{,}80342\ ZnO.$$

Dosage à l'état de sulfure. — Le précipité de sulfure de zinc (ZnS), introduit dans un creuset, est chauffé, au rouge vif, dans un courant d'hydrogène pur et sec.

$$Zn = 0{,}67102\ ZnS.$$

COBALT.

Dosage à l'état métallique. — La solution de chlorure ou d'azotate, bien exempte d'acide sulfurique (SO^4H^2) et d'alcali, est évaporée à siccité, puis calcinée dans un creuset couvert, dans lequel on dirige un courant d'hydrogène pur et sec.

On peut traiter de même le précipité d'oxyde que donne la potasse (KHO); on chauffe la liqueur jusqu'à ce que ce précipité soit devenu brun. On le lave, on le dessèche et on le réduit par l'hydrogène.

Dosage à l'état d'azotite double de potasse et de cobalt. — Dans une solution d'un sel de protoxyde de cobalt (CoO), on ajoute un excès d'une solution de potasse (KHO), puis de l'acide acétique ($C^2O^2H^4$), jusqu'à dissolution du précipité formé, enfin une solution concentrée d'azotite de potasse (AzO^2K), acidulée avec $C^2O^2H^4$. On abandonne ce mélange pendant 24 heures, à une chaleur modérée. Le précipité doit être lavé avec une solution d'acétate de potasse ($C^2O^2H^3K$) additionnée de AzO^2K, puis séché. On peut, comme précédemment, le réduire à l'état métallique par l'hydrogène.

$$CoO = 0,17288\,[(AzO^2)^4\,Co^2O,\,6\,AzO^2K + 2\,H^2O].$$

Dosage à l'état de sulfate. — Le sulfate est pesé après dessication au rouge sombre.

$$CoO = 0,48284\,SO^4Co$$

NICKEL.

Dosage à l'état métallique. — On réduit le protoxyde ou le chlorure, etc., chauffé au rouge dans un creuset, par un courant lent d'hydrogène pur et sec.

Dosage à l'état de protoxyde. — On précipite par un excès de potasse pure (KHO); on lave le précipité, on le

dessèche et on le calcine dans un creuset de platine. La précipitation peut se faire en présence des sels ammoniacaux, mais non en présence des matières organiques.

Quelquefois le nickel est séparé à l'état de sulfure ; pour cela, on précipite par le sulfhydrate d'ammoniaque $[(AzH^4)^2S]$. bien saturé de H^2S et employé en quantité strictement suffisante. On laisse reposer 24 heures, on décante et on lave avec soin. Le précipité, enlevé du filtre, est dissous dans l'eau régale, la solution est étendue d'eau, puis traitée comme précédemment.

$$Ni = 0,78594\,NiO.$$

CHROME.

1. — **Sesquioxyde de chrome** (Cr^2O^3). — On précipite la solution chauffée à 100° par l'ammoniaque (AzH^3), ou mieux la solution froide par le sulfhydrate d'ammoniaque $[(AzH^4)^2S]$. Le précipité est lavé, desséché avec soin et calciné.

$$Cr^2 = 0,68475\ Cr^2O^3.$$

La solution d'un sel de Cr^2O^3, additionnée de potasse (KHO), donne de l'anhydride chromique (CrO^3) par un courant de chlore et inversement CrO^3 peut être réduit à chaud par un courant d'anhydride sulfureux (SO^2), ou par l'acide chlorhydrique (ClH) et l'alcool (C^2H^6O).

2. — **Anhydride chromique.**

Dosage à l'état de chromate de plomb. — La solution est additionnée d'acétate de soude $(C^2O^2H^3Na)$ en excès, puis d'acide acétique $(C^2O^2H^4)$ si elle ne contient pas un acide libre, enfin précipitée par l'acétate de plomb $[(C^2O^2H^3)^2\ Pb]$.

Le précipité est lavé, desséché modérément et pesé sur un filtre taré, ou bien, calciné modérément et pesé.

$$CrO^3 = 0,30996\ \ CrO^4Pb.$$

Dosage par l'acide oxalique. $(C^2O^4H^2)$.— On introduit un mélange du chromate à doser et de $C^2O^4H^2$ avec un peu d'eau,

dans l'appareil employé pour le dosage de l'anhydride carbonique (*68e Leçon*) (CO^2). La perte de poids représente CO^2 dégagé.

$$CrO^3 = 0{,}76\ CO^2.$$

Dosage volumétrique. - 1re *Méthode.* - On chauffe, dans un ballon de 30^{cc} à 40^{cc}, le chromate additionné d'acide chlorhydrique (ClH). Le chlore qui se dégage est dirigé dans la panse d'une cornue renversée dont le col est muni d'un renflement et qui contient une solution titrée d'iode dans l'iodure de potassium (IK)

$$Cr^2O^7K^2 + 14\ ClH = 2\ ClK + Cl^6Cr^2 + 7H^2O + 3\ Cl^2$$
$$2\ IK + Cl^2 = 2\ ClK + I^2$$

On dose l'iode libre par l'hyposulfite de soude (*68e Leçon*).

$$CrO^3 = 0{,}266 \times I.$$

2e *Méthode.* — La solution de chromate est additionnée d'une solution récemment titrée et contenant a^{gr} par cent. cube de sulfate de protoxyde de fer (SO^4Fe), ou d'une solution titrée acidulée de sulfate double de fer et d'ammoniaque. On détermine ensuite par le permanganate ($Mn^2O^8K^2$), ce qui reste du protoxyde; la différence représente la quantité peroxydée par l'anhydride chromique (CrO^3).

$$6\ SO^4Fe + 2\,CrO^3 + 6\,SO^3 = 3\ (SO^4)^3\ Fe^2 + (SO^4)^3\ Fe^2$$

Soit N le volume en cent. cubes de permanganate nécessaire, pour peroxyder un volume donné, soit m cent. cubes de sulfate de protoxyde de fer (SO^4Fe), soit n le volume employé après l'action du chromate; ce dernier correspond ainsi à la différence soit à (N — n) cent. cubes de permanganate ou à $\frac{(N - n)\ m}{N}$, $= p$ cent. cubes de la solution de SO^4Fe, et la quantité inconnue x d'anhydride chromique est

$$x = \frac{200}{1668} p \times a = 0{,}11970\,p \times a$$

FER.

Dosage à l'état de sesquioxyde. — Le fer se dose à l'état de sesquioxyde (Fe^2O^3). — Le protoxyde, amené à cet état par ébullition avec l'acide chlorhydrique (ClH) additionné de chlorate de potasse (ClO^3K), ou par un courant de chlore, peut précipiter par l'ammoniaque (AzH^3), en l'absence d'autres matières précipitant par ce réactif, et à condition que la solution ne contienne pas de matières organiques fixes. — On porte à l'ébullition et on lave avec soin le précipité à l'eau bouillante ;on le dessèche et on le calcine avec précaution.

$$Fe^2 = 0,70007\ Fe^2O^3.$$

Dans le cas de la présence de matières organiques, on précipite, après neutralisation, par le sulfhydrate d'ammoniaque [$(AzH^4)^2S$]. Le précipité doit être gardé à l'abri de l'air, pour ne pas s'oxyder ; on le dissout dans l'acide chlorhydrique (ClH) additionné d'un peu d'acide azotique (AzO^3H), enfin on précipite par l'ammoniaque (AzH^3).

Dosage volumétrique. – A la solution du sel de protoxyde de fer (FeO) à doser, on ajoute une solution titrée de permanganate, jusqu'à persistance de la coloration rose. — On détermine d'abord, comme suit, le titre du permanganate. On dissout, à chaud, dans un petit ballon muni d'un tube à dégagement, 1gr. de fil de fer de clavecin dans 25cent. cubes d'acide chlorhydrique (ClH) pur et un peu d'eau, et on étend cette solution à 500cc. D'autre part, on prend une solution de permanganate contenant environ 10gr. de sel par litre et on l'étend, de façon que 100cc correspondent à la solution de protochlorure de fer (Cl^2Fe), soit à 1gr. de fer.

Si le fer était en totalité ou en partie au maximum, on le réduirait préalablement, en solution chlorhydrique ou sulfurique, par du zinc pur, bien exempt de fer. On peut encore opérer la réduction par le sulfite de soude (SO^3Na^2), à l'ébullition.

MANGANÈSE.

Dosage à l'état d'oxyde salin. — (Mn^3O^4). — En l'absence de matières organiques fixes, on précipite par le carbonate de soude (CO^3Na^2), puis on fait bouillir quelques minutes et on laisse déposer. On lave, on sèche et on calcine le précipité.

$$3Mn = 0,72029 Mn^3O^4.$$

Pour précipiter le manganèse à l'état de sulfure, on ajoute une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$), puis de l'ammoniaque (AzH^3), enfin un excès de sulfhydrate [$(AzH^4)^2S$]. On laisse déposer 24 heures, on décante et on lave, à plusieurs reprises, avec de l'eau légèrement additionnée de $(AzH^4)^2S$, enfin on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique (ClH) et on opère comme ci-dessus.

Dosage du bioxyde de manganèse (MnO^2) **par l'acide oxalique** ($C^2O^4H^2$). — Dans l'appareil employé pour le dosage de l'anhydride carbonique (CO^2), on introduit le bioxyde à essayer, de l'acide oxalique ($C^2O^4H^2$) ou un oxalate et de l'acide sulfurique (SO^4H^2) dilué.

$$MnO^2 + SO^3,H^2O + C^2O^4H^2 = SO^4Mn + 2CO^2 + 2H^2O.$$

La diminution de poids représente l'anhydride carbonique (CO^2), dégagé.

$$Mn = 0,9887\ CO^2.$$

Dosage du bioxyde par l'iode. — On dirige le chlore dégagé par le bioxyde à essayer et l'acide chlorhydrique (ClH) dans une cornue renversée contenant une solution d'iode dans l'iodure de potassium (IK). On dose ensuite l'iode restant par l'hyposulfite de soude ($S^2O^3Na^2 + 5H^2O$).

ALUMINIUM.

On dose l'aluminium à l'état d'alumine (Al^2O^3), qu'on précipite par l'ammoniaque (AzH^3), d'une solution chaude étendue, après addition d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$). La solution ne doit pas contenir de matières organiques fixes qui s'opposent à la précipitation. On lave, on sèche et on calcine.

Il est avantageux de se servir de sulfhydrate d'ammoniaque [$(AzH^4)^2S$] pour précipiter Al^2O^3, en l'absence de métaux dont les sulfures sont insolubles, ou encore d'employer l'hyposulfite de soude, en chauffant légèrement.

$$(SO^4)^3 Al^2 + 3S^2O^3Na^2 = Al^2O^3 + 3S + 3SO^2 + 3SO^4Na^2.$$

On obtient encore Al^2O^3 en calcinant des sels à acides volatils.

$$Al^2 = 0,53004\ Al^2O^3.$$

CALCIUM.

Dosage à l'état de sulfate. — On précipite la solution par l'acide sulfurique (SO^4H^2) étendu, en excès, et on ajoute le double de son volume d'alcool (C^2H^6O). On laisse reposer quelques heures, on lave le précipité avec C^2H^6O, on le dessèche et on le calcine.

$$Ca = 0,29404\ SO^4Ca.$$

On peut encore, après l'addition de SO^4H^2, évaporer la solution à siccité et calciner le résidu au rouge.

Dosage à l'état de carbonate. — La solution chaude additionnée d'ammoniaque (AzH^3) et d'oxalate d'ammoniaque [$C^2O^4(AzH^4)^2$] est abandonnée, pendant 12 heures, dans un vase couvert, puis filtrée en remuant le liquide le moins

possible. — On lave, on sèche au rouge faible pendant 1/4 d'heure. L'oxalate se transforme en carbonate, avec dégagement d'oxyde de carbone (CO) qui s'enflamme.

$$Ca = 0,40006\ CO^3Ca$$

Quelquefois, on convertit ce précipité en sulfate.

Lorsqu'on a un sel de chaux insoluble dans l'eau, on le dissout dans l'acide chlorhydrique (ClH), on ajoute de l'ammoniaque (AzH^3) jusqu'à ce qu'un précipité commence à paraître ; on le dissout aussitôt par quelques gouttes de ClH. On ajoute de l'oxalate d'ammoniaque [$C^2O^4(AzH^4)^2$] et de l'acétate de soude ($C^2O^2H^3Na$) et on laisse déposer.

Le précipité recueilli est transformé en carbonate.

STRONTIUM.

Dosage à l'état de sulfate. — On opère comme pour le sulfate de chaux.

$$Sr = 0,47\,674\ SO^4Sr.$$

Dosage à l'état de carbonate. — On ajoute à la solution de l'ammoniaque (AzH^3), puis du carbonate d'ammoniaque [$CO^3(AzH^4)^2$]. On lave avec de l'eau ammoniacale, on sèche et on calcine.

$$SrO = 0,70173\ CO^3Sr.$$

BARYUM.

Dosage à l'état de sulfate. — La solution, portée à l'ébullition, est mélangée d'un excès d'acide sulfurique (SO^4H^2); on la maintient, encore quelque temps, à température élevée, puis après repos, on décante. On fait bouillir le précipité avec de l'eau additionnée d'un peu de SO^4H^2, puis avec de l'eau pure. On filtre et on sèche au rouge sombre

On peut aussi, après addition de SO^4H^2, évaporer à siccité et calciner au rouge.

$$Ba = 0,58819\ SO^4Ba$$

Dosage à l'état de carbonate. — La solution est additionnée d'ammoniaque (Az H^3) et de carbonate d'ammoniaque [$CO^3(AzH^4)^2$], puis maintenue, pendant quelques heures, à une chaleur modérée. Le précipité recueilli est lavé à l'eau ammoniacale, séché et chauffé au rouge.

Les sels à acides organiques peuvent être transformés en carbonates; après calcination, on verse sur la masse $CO^3(AzH^4)^2$, on évapore à siccité et on chauffe légèrement au rouge.

$$Ba = 0,69575\ CO^3Ba.$$

MAGNÉSIUM.

Dosage à l'état de sulfate. — On évapore à siccité le sel additionné d'un léger excès d'acide sulfurique (SO^4H^2), puis on calcine modérément.

$$MgO = 0,33516\ (SO^3,MgO).$$

Dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie. — La solution du sel de magnésie est additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$) et d'un léger excès d'ammoniaque (AzH^3), de façon à faire disparaître le précipité qui pourrait se former d'abord. On ajoute ensuite un excès d'une solution de phosphate de soude (PO^4HNa^2) et on abandonne 12 heures au repos. On filtre, on lave à l'eau ammoniacale et finalement, on calcine le précipité. Les cendres du filtre, incinéré à part, sont ensuite réunies au précipité et on calcine le tout à nouveau.

$$Mg^2 = 0,21868\ P^2O^7Mg^2.$$

Dosage à l'état de magnésie. — On calcine lentement le sel dans un creuset de platine.

$$Mg = 0.60358\ MgO$$

AMMONIAQUE.

AzH^3.

L'ammoniaque peut être dosée par calcination avec la chaux sodée, ou avec l'oxyde de cuivre, d'après le volume d'azote dégagé.

AzH^3 libre est dosée approximativement par le densimètre, ou plus exactement par l'essai alcalimétrique.

Dosage à l'état de chlorhydrate. — Cette méthode s'applique aux sels dont l'acide est chassé par l'acide chlorhydrique (ClH). On traite par un léger excès de ClH, on évapore au bain-marie et on dessèche à 100°.

Dosage à l'état de chloroplatinate. — Cette méthode s'applique aux sels solubles dans l'alcool. Dans la solution du sel, on ajoute un léger excès de chlorure de platine (Cl^4Pt), en solution concentrée et neutre ; on évapore presque à siccité et on lave avec de l'alcool ; on dessèche à 100° et on pèse.

$$Az\,H^3 = 0{,}07687\ (AzH^4)^2\ Pt\ Cl^6.$$

On peut encore décomposer le chloroplatinate par la chaleur et en déduire l'ammoniaque d'après le résidu de platine.

$$Az\,H^3 = 0{,}1717\ Pt.$$

On dose encore AzH^3, en distillant la substance avec une lessive alcaline ; on condense les vapeurs dans la liqueur normale d'acide oxalique ($C^2O^4H^2$), ou d'acide sulfurique (SO^4H^2). Si le sel ammoniacal est en présence de matières organiques, on remplace la lessive alcaline par de la magnésie calcinée.

POTASSIUM.

Dosage à l'état de chloroplatinate. — Cette méthode s'applique à tout sel soluble dans l'alcool. La solution, bien

exempte d'ammoniaque (AzH^3) et acidulée par l'acide chlorhydrique (ClH), est additionnée d'un léger excès de chlorure de platine (Cl^4Pt). On évapore, on lave le résidu à l'alcool et on dessèche à 110°.

$$K^2 = 0,16109\ Cl^6K^2Pt.$$

En calcinant le précipité, on obtient Pt métallique et du chlorure de potassium (ClK). — $K^2 = 0,40231$ Pt.

Dosage à l'état de sulfate. — La solution, additionnée d'un excès d'acide sulfurique (SO^4H^2), est évaporée à siccité. On ajoute du carbonate d'ammoniaque [$CO^3(AzH^4)^2$] et on porte au rouge vif ; on renouvelle cette addition, à plusieurs reprises, jusqu'à ce que le poids ne varie plus.

Le sel obtenu doit être neutre au tournesol.

$$K^2 = 0.44893\ SO^4K^2.$$

Les sels à acides faibles peuvent aussi être dosés à l'état d'azotate ou de chlorure. Le traitement est le même, mais on ne doit pas chauffer aussi fort.

$$K = 0,52460\ ClK\ ;\ K^2O = 0,46581\ AzO^3K.$$

SODIUM.

Avant de doser les sels de soude, il faut avoir soin d'éliminer préalablement toute autre substance fixe.

Dosage à l'état de sulfate. — On opère comme pour la potasse.

$$Na^2 = 0,32435\ SO^4Na^2.$$

Dosage à l'état de chlorure. — Le dosage s'effectue comme celui des sels de potasse.

$$1/2\ Na^2O = 0,53075\ ClNa.$$

Analyse indirecte d'un mélange de soude et de potasse.

1° *A l'état de sulfates.* — Soit P le poids du mélange des deux sulfates et S celui de l'anhydride sulfurique (SO^3) total, on aura :

Sulfate de potasse = 5.41785 P — 9,61908 S ;

Sulfate de soude = P — Sulfate de potasse.

2° *A l'état de chlorures.* — Si P est le poids des chlorures mélangés, C la totalité du chlore qu'ils contiennent, on a :

Chlorure de potassium = 4,63485 P — 7.64701 C ;

Chlorure de sodium = P — Chlorure de potassium.

SOIXANTE-SIXIÈME LEÇON. — Détermination des acides minéraux.

Nous supposerons que l'on ait à rechercher l'un des 32 acides suivants :

Fluorhydrique FH ; *chlorhydrique* ClH ; *bromhydrique* BrH ; *iodhydrique* IH ; *sulfhydrique* H^2S ; *hypochloreux* ClOH ; *chlorique* ClO^3H ; *perchlorique* ClO^4H ; *hyposulfureux* ou *thiosulfurique* $S^2O^3H^2$; *sulfureux* SO^3H^2 ; *hyposulfurique* $S^2O^6H^2$; *sulfurique* SO^4H^2 ; *azoteux* AzO^2H ; *azotique* AzO^3H ; *hypophosphoreux* PO^2H^3 ; *phosphoreux* PO^3H^3 ; *métaphosphorique* PO^3H ; *pyrophosphorique* $P^2O^7H^4$; *phosphorique* PO^4H^3 ; *arsénieux* AsO^3H^3 ; *arsénique* AsO^4H^3 ; *borique* BO^3H^3 ; *silicique* SiO^3H^2 ; *carbonique* CO^3H^2 ; *sulfocarbonique* CS^3H^2 ; *cyanhydrique* CAzH ; *ferrocyanhydrique* $C^6Az^6FeH^4$; *ferricyanhydrique* $C^{12}Az^{12}Fe^2H^6$; *sulfocyanhy-*

drique CSAzH ; *manganique* MnO^4H^2 ; *permanganique* $Mn^2O^8H^2$; *chromique* CrO^4H^2. — Les trois derniers et les acides borique, silicique, arsénieux et arsénique auront été reconnus, en général, dans le cours des essais pour la recherche des bases.

Il sera souvent utile d'examiner quels sont ceux de ces acides qui forment, avec les bases déjà trouvées, des sels solubles.

A. — **Essais par voie humide.**

1° On verse, dans une partie de la solution, après l'avoir rendue neutre ou légèrement alcaline par l'ammoniaque, si elle ne l'est déjà, de l'azotate de baryte (1) ($Az^2O^5.BaO$) ou du chlorure de baryum (Cl^2Ba) (ce dernier réactif ne peut s'employer si le sel contient du plomb, de l'argent ou du mercure).

2° Dans une autre partie, préalablement neutralisée comme précédemment, on verse de l'azotate d'argent (AzO^3Ag).

Ces deux réactifs permettent de classer les sels en 4 groupes :

I — Sels ne précipitant ni par $(AzO^3)^2Ba$, ni par AzO^3Ag : « *Azotites, azotates, chlorates, perchlorates, hypochlorites, hyposulfates.* »

II — Sels précipitant par $(AzO^3)^2Ba$, mais pas par AzO^3Ag étendu : « *Fluorures, sulfates.* »

III — Sels précipitant par AzO^3Ag, mais pas par $(AzO^3)^2Ba$ étendu : « *Chlorures, bromures, iodures, sulfures, hyposulfites* ou *thiosulfates*, *hypophosphites*, *cyanures, sulfocyanures, ferro et ferricyanures.* »

---

(1) L'azotate de baryte a l'inconvénient, que ne présente pas le chlorure de baryum, d'être partiellement entraîné avec le précipité de sulfate dont il ne se sépare que difficilement.

IV — Sels précipitant par $(AzO^3)^2Ba$ et par AzO^3Ag : « *Sulfites, borates, silicates, carbonates, bicarbonates, phosphites, phosphates, pyro et métaphosphates, arsénites, arséniates, chromates.* »

Si l'on n'a de précipité, ni avec AzO^3Ag, ni avec $(AzO^3)^2Ba$, on peut conclure à l'absence des acides des groupes II, III et IV. Dans le cas, où la substance précipiterait par $(AzO^3)^2Ba$, sans précipiter par AzO^3Ag, elle ne contiendrait aucun acide des groupes III et IV.

Enfin, lorsqu'elle donne un précipité avec AzO^3Ag, mais pas avec $(AzO^3)^2Ba$, elle ne renferme pas d'acides des groupes II et IV.

B. — **Essais par voie sèche.**

Dans un tube à essais, légèrement chauffé, on fait agir l'acide sulfurique (SO^4H^2) sur une très petite quantité du sel solide.

Les chlorates donnent un gaz coloré (ClO^2) qui détone par la chaleur.

Les azotites donnent des vapeurs rutilantes (AzO^2) persistantes.

Les *azotates* donnent des vapeurs, d'abord rutilantes (AzO^2), puis blanches (AzO^3H), qui redeviennent rutilantes par addition de cuivre.

Les *bromures* donnent des vapeurs rouges (Br^2), surtout en ajoutant du bioxyde de manganèse.

Les *iodures* donnent des vapeurs violettes (I^2), surtout en ajoutant du bioxyde de manganèse.

Les *hypochlorites* donnent un gaz jaune verdâtre (Cl^2).

Les *chlorures* donnent des vapeurs blanches (ClH hydraté), qui deviennent jaunes verdâtres (Cl^2) par addition de bioxyde de manganèse.

Les *fluorures* donnent des vapeurs blanches (FH hydraté), qui attaquent le verre.

Les *sulfures* donnent un gaz incolore, ayant l'odeur d'œufs pourris (H^2S).

Les *sulfites* donnent un gaz incolore, ayant l'odeur d'anhydride sulfureux (SO^2), sans dépôt de soufre.

Les *hyposulfites* ou *thiosulfates* et les *hypophosphites* donnent un gaz incolore, ayant l'odeur d'anhydride sulfureux (SO^2) avec dépôt de soufre.

Les *carbonates* et les *sulfocarbonates* donnent un gaz incolore et inodore (CO^2), qui trouble l'eau de chaux.

Les *cyanures* donnent un gaz incolore, ayant l'odeur d'amandes amères.

Les *ferro* et *ferricyanures* donnent un gaz incolore qui brûle avec une flamme bleue (CO).

Les *sulfocyanures* donnent un mélange d'anhydride carbonique (CO^2), de sulfure de carbone (CS^2), d'oxysulfure de carbone (CSO) et d'acide sulfhydrique (H^2S).

Les *chromates et manganates* dégagent de l'oxygène.

C. — Réactions complémentaires.

Les *chlorates* et *perchlorates* chauffés dégagent de l'oxygène; le résidu est un chlorure. Les perchlorates donnent, avec les sels de potasse, un précipité de perchlorate de potasse (ClO^4K).

Les *azotites* décolorent le permanganate de potasse ($Mn^2O^8K^2$), en solution acide.

Si l'on verse sur du sulfate de fer (SO^4Fe) pulvérisé, de l'acide sulfurique (SO^4H^2) concentré, exempt de composés nitreux, en quantité suffisante pour obtenir une bouillie très claire et qu'après refroidissement, on ajoute quelques gouttes

de la solution d'un *azotate*, le mélange prend par l'agitation une coloration rouge. Il importe de débarrasser préalablement la substance soumise à cet essai, des bromures, iodures, chlorates, chromates et matières organiques (des bromures et iodures par le sulfate d'argent SO^4Ag^2, des chlorates par la chaleur, des chromates en les réduisant par l'anhydride sulfureux (SO^2), puis précipitant par l'ammoniaque AzH^3).

Le meilleur réactif, pour décéler des traces des composés oxygénés de l'azote, est la diphénylamine, en solution dans 100 fois son poids d'acide sulfurique de Nordhausen ou d'acide débarrassé de produits nitreux ; la solution est additionnée du 1/10e de son volume d'eau. Ce réactif bleuit sous l'action des acides de l'azote.

La dissolution d'un *bromure*, additionnée de quelques gouttes d'eau de chlore, prend une coloration rouge jaunâtre. On peut ajouter un peu de sulfure de carbone (CS^2) qui dissout le brome et le rassemble au fond.

La dissolution d'un *iodure* donne, dans les mêmes conditions, une coloration rouge violette. Si on ajoute de l'empois d'amidon, on obtient une teinte bleue caractéristique.

Les *chlorure* et *bromure* d'argent (qu'on obtient en précipitant par l'azotate d'argent), sont solubles dans l'ammoniaque (AzH^3) et dans l'hyposulfite ou thiosulfate de soude ($S^2O^3Na^2 + 5H^2O$).

L'*iodure* d'argent, insoluble dans AzH^3, se dissout dans $S^2O^3Na^2 + 5H^2O$.

Les *hypochlorites*, en solutions, décolorent l'indigo et le tournesol ; ils donnent, avec l'azotate de plomb ($Az^2O^5.PbO$), un précipité blanc, devenant brun.

Les *chlorures* métalliques, mélangés de chromate de potasse (CrO^4K^2) et d'acide sulfurique (SO^4H^2), donnent, à chaud, un gaz rouge-brun contenant une grande quantité de chlorure de chromyle (CrO^2Cl^2).

Les *fluorures*, chauffés avec la silice (SiO^2) et l'acide sulfurique (SO^4H^2) concentré, donnent du fluorure de silicium (F^4Si), gaz décomposable par l'eau, avec formation de SiO^2 gélatineuse et d'acide fluosilicique ($Si F^6H^2$).

Les *sulfures* donnent, avec l'azotate d'argent (AzO^3Ag), un précipité noir qui les distingue des autres sels précipitant par ce réactif. — Le nitroprussiate de soude [$C^{10}Az^{10} (AzO^2)^2 Fe^2 Na^4$] colore leurs solutions en violet rouge.

Les *sulfites* ne colorent pas le perchlorure de fer (Cl^6Fe^2). Leurs solutions, acidulées par l'acide acétique ($C^2O^2H^4$) et additionnées d'une très petite quantité de $C^{10}Az^{10}(AzO^2)^2Fe^2Na^4$ et de sulfate de zinc (SO^4Zn), prennent une coloration rouge.

Les *hyposulfites* ou *thiosulfates* donnent une coloration violet rouge instable avec Cl^6Fe^2. Ils décolorent la solution alcoolique d'iode avec formation d'iodure et de tétrathionate.

Dans le cas, où l'on aurait à la fois un sulfite, un hyposulfite et un sulfure alcalin, on séparerait ce dernier en précipitant par le sulfate de zinc ; dans une partie de la liqueur filtrée, on rechercherait l'hyposulfite par l'acide sulfurique ; dans une autre partie, on reconnaîtrait le sulfite au moyen de la coloration donnée par $C^{10}Az^{10}(AzO^2)^2 Fe^2Na^4$.

Les *carbonates* et *bicarbonates* sont décomposés par la chaleur (sauf les carbonates alcalins). L'eau de chaux les précipite. — Ils font effervescence avec les acides. — Le perchlorure de fer (Cl^6Fe^2) produit, dans leurs solutions, un précipité rouge brun d'hydrate, avec dégagement de CO^2. — Les bicarbonates se distinguent des carbonates, en ce qu'ils ne précipitent pas les sels de magnésie à froid, mais ils les précipitent à l'ébullition.

Les *sulfocarbonates*, en solution très étendue, prennent une coloration groseille avec la solution ammoniacale d'oxyde de nickel. Les sulfocarbonates sulfurés prennent une coloration jaune avec le même réactif.

Les solutions de *cyanures alcalins*, additionnées d'un peu de sulfhydrate d'ammoniaque [$(AzH^4)^2S$] et d'ammoniaque (AzH^3), puis chauffées jusqu'à décoloration et acidulées par l'acide chlorhydrique (ClH), se colorent en rouge sang par le perchlorure de fer (Cl^6Fe^2). — Ces mêmes solutions concentrées, additionnées d'acide picrique $C^6H^2(AzO^2)^3{}_{2.4.6}.OH$ et portées à l'ébullition, prennent une coloration rouge foncée par suite de la formation d'un picrocyaminate.

Le cyanure d'argent (CAzAg), qu'on obtient en précipitant par l'azotate d'argent (AzO^3Ag), se dissout dans l'ammoniaque (AzH^3). — Chauffé au rouge, il dégage du cyanogène (CAz) brûlant avec une flamme pourpre.

Dans les solutions aqueuses des *ferrocyanures*, le perchlorure de fer (Cl^6Fe^2) produit un précipité de bleu de Prusse [$(C^6Az^6Fe)^3Fe^2$]; le sulfate de cuivre (SO^4Cu), un précipité rouge brun; l'azotate d'argent (AzO^3Ag), un précipité blanc insoluble dans l'ammoniaque (AzH^3) ou l'acide azotique (AzO^3H).

Dans les solutions aqueuses des *ferricyanures*, le sulfate de fer (SO^4Fe) donne un précipité de bleu de Turnbull [$Fe^2C^{12}Az^{12}Fe^3$]; le sulfate de cuivre (SO^4Cu), un précipité vert jaunâtre insoluble dans l'acide chlorhydrique (ClH); l'azotate d'argent (AzO^3Ag), un précipité orange soluble dans AzH^3 et dans le cyanure de potassium CAzK, insoluble dans AzO^3H.

Les *sulfocyanures* prennent une coloration rouge sang avec le perchlorure de fer (Cl^6Fe^2); cette coloration disparaît par la chaleur et la présence des acides azotique (AzO^3H) et sulfureux (SO^3H^2) et des thiosulfates. — AzO^3H ou le chlore donnent, dans leurs solutions, un dépôt jaune de persulfocyanogène ($C^6Az^4O^2H^4S^5$), ou canarine.

Les *chromates* donnent un précipité jaune, insoluble dans l'acide acétique ($C^2O^2H^4$), avec l'acétate de plomb [$(C^2O^2H^3)^2Pb$]; un précipité rouge pourpre, avec l'azotate d'argent (AzO^3Ag), une coloration bleue foncée très fugace, avec l'eau oxygénée

(H^2O^2); une coloration verte par l'anhydride sulfureux (SO^2) ou l'alcool (C^2H^6O), dans une liqueur acide à chaud. — Chauffés avec l'acide chlorhydrique (ClH), ils dégagent du chlore.

Les *manganates* sont colorés en rouge par les acides et transformés en *permanganates*. Les manganates et permanganates donnent, avec l'acide sulfhydrique (H^2S) ou le sulfhydrate d'ammoniaque [$(AzH^4)^2S$], un précipité de MnS mêlé de soufre. La potasse fait virer au vert les permanganates. L'anhydride sulfureux (SO^2) et les sels de protoxyde de fer (FeO) décolorent les manganates et permanganates, en solutions acides.

Traités par l'acide chlorhydrique (ClH) à chaud, ils dégagent du chlore.

Les *hyposulfates* se décomposent, par la chaleur, en donnant de l'anhydride sulfureux (SO^2) et un sulfate.

Les *sulfates*, en solution étendue, précipitent par le chlorure de baryum (Cl^2Ca) ou l'azotate de baryte (Az^2O^5. BaO). Le précipité est insoluble dans les acides azotique (AzO^3H) et chlorhydrique (ClH).

Les *phosphates* donnent, dans les mêmes conditions, un précipité de phosphate de baryte (PO^4HBa), ou de $(PO^4)^2Ba^3$, en solution neutre ou basique. Ces précipités sont solubles dans AzO^3H ou dans ClH.

Les *phosphates* donnent un précipité blanc cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien ($PO^4MgAzH^4 + 6H^2O$), avec le sulfate de magnésie (SO^4Mg) additionné de chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$) et d'ammoniaque (AzH^3). Avec le molybdate d'ammoniaque [$(AzH^4)^6O^3$, $7MO^3$], en solution azotique, ils donnent un précipité pulvérulent soluble dans AzH^3. On chauffe légèrement sans dépasser 40°. Il faut avoir soin d'éliminer préalablement l'acide arsénique (AsO^4H^3) par l'acide sulfhydrique (H^2S).

Les *phosphites* et les *hypophosphites* donnent, avec le zinc et l'acide sulfurique (SO^4H^2), un dégagement de PH^3. – L'acétate de plomb [$(C^2O^2H^3)^2Pb$] produit, dans les solutions de phosphites, un précipité blanc insoluble dans l'acide acétique ($C^2O^2H^4$).

Les *hypophosphites* précipitent en blanc par l'azotate d'argent (AzO^3Ag); ce précipité noircit rapidement. — Le molybdate d'ammoniaque les colore en bleu, s'ils sont purs, et en vert, s'ils contiennent des phosphates. — Le sulfate de cuivre (SO^4Cu), chauffé avec l'acide libre à 60°, donne un précipité d'hydrure de cuivre (Cu^2H^2) soluble dans ClH.

L'acide *métaphosphorique* libre coagule l'albumine; les acides *pyro* et *orthophosphorique* ne produisent pas cet effet. — Le sulfate de magnésie (SO^4Mg) donne, avec les *pyrophosphates,* un précipité soluble dans l'ammoniaque (AzH^3) et ne précipite pas les *métaphosphates.*

Le molybdate d'ammoniaque précipite lentement à l'ébullition les *pyrophosphates.*

L'arsenic est mis en évidence par l'appareil de Marsh.

Les *arsénites* décolorent le permanganate de potasse ($Mn^2O^8K^2$) et réduisent le chlorure d'or (Cl^3Au), en solution acide. Ils donnent un précipité vert pomme avec le sulfate de cuivre (SO^4Cu); ce précipité se dissout dans l'ammoniaque (AzH^3), ou la potasse (KHO); cette dernière solution laisse déposer par la chaleur Cu^2O rouge. En calcinant un mélange d'anhydride arsénieux (As^2O^3) et d'acétate de potasse ($C^2O^2H^3K$), il se produit de l'oxyde de cacodyle [$(CH^3)^2As]^2O$, d'une odeur désagréable et caractéristique.

Les *arséniates* précipitent par le molybdate d'ammoniaque [$(AzH^4)^6O^3.7MO^3$] en solution azotique. Ils ne réduisent ni $Mn^2O^8K^2$, ni Cl^3Au.

Les *borates*, humectés d'acide sulfurique, colorent la flamme de l'alcool en vert; il faut préalablement éliminer les sels de

cuivre par l'acide sulfhydrique (H^2S). La présence des chlorures peut aussi induire en erreur, à cause de la formation de chlorure d'éthyle (C^2H^5Cl) qui donne aussi cette teinte verte.

On caractérise encore les borates, en acidulant leurs solutions par l'acide chlorhydrique (ClH) et y plongeant du papier de curcuma qu'on sèche ensuite. Il se produit une teinte rouge caractéristique, en l'absence des acides chlorique (ClO^3H), chromique (CrO^4H^2) et iodhydrique (IH).

Les *silicates*, mélangés de fluorure de calcium (F^2Ca) et d'acide sulfurique (SO^4H^2), donnent, à chaud, du fluorure de silicium (F^4Si) qui se décompose par l'eau (H^2O) en silice (SiO^2) et acide fluosilicique SiF^6H^2. Les silicates alcalins donnent, avec les acides, un précipité gélatineux de SiO^2. Dans la perle au sel de phosphore, la silice des silicates reste en suspension, sans se dissoudre.

SOIXANTE-SEPTIÈME LEÇON. — Détermination des acides organiques.

Nous supposerons que la recherche est limitée à l'un des 18 acides suivants :

Formique ou méthanoïque $H.CO^2H$; *acétique ou éthanoïque* $CH^3.CO^2H$; *lactique ou propanol-2-oïque* $C^2H^6O.CO^2H$; *butyrique ou butanoïque* $C^3H^7.CO^2H$; *palmitique* $C^{15}H^{31}.CO^2H$; *oléique* $C^{17}H^{33}.CO^2H$; *oxalique ou éthanedioïque* $(CO^2H)^2$; *succinique ou butanedioïque* $C^2H^4(CO^2H)^2$; *malique ou butanoldioïque* $C^2H^4O\ (CO^2H)^2$; *tartrique ou butanedioldioïque* $C^2H^4O^2(CO^2H)^2$; *citrique ou pentanoloïque-3-dioïque* $C^3H^5O(CO^2H)^3$; *phénique ou benzénol* $C^6H^5.OH$; *picrique ou trinitrobenzénol* $C^6H^2(AzO^2)^3_{2.4.6}OH$; *benzoïque ou acide benzèneméthyloïque* $C^6H^5.CO^2H$; *salicylique ou acide orthoxybenzoïque* $C^6H^4(OH)CO^2H$; *tannique* $C^{13}H^4O^2(OH)^5.CO^2H$; *gallique ou acide benzènetrioloïque* $C^6H^2(OH)^3CO^2H$; *pyrogallique ou benzènetriol* $C^6H^3(OH)^3$.

I. Eau. — Les acides *benzoïque* et *salicylique* sont presque insolubles dans l'eau froide. Si l'on ajoute, à une solution aqueuse concentrée d'un benzoate ou d'un salicylate, un acide, on obtient un précipité blanc cristallin.

II. Acide sulfurique. (SO^4H^2). — On fait réagir, à chaud, SO^4H^2, sur une petite quantité du sel, introduit dans un tube à essais.

Les *formiates*, en solution suffisamment concentrée, donnent de l'oxyde de carbone (CO). Le mélange, à volumes égaux de SO^4H^2 et d'alcool (C^2H^6O), donne de l'éther formique ($CO^2H.C^2H^5$) d'odeur particulière, rappelant les noyaux de pêche.

Les *acétates* donnent des vapeurs d'acide acétique ($C^2O^2H^4$), facilement reconnaissables à leur odeur de vinaigre ; par addition de volumes égaux de SO^4H^2 et C^2H^6O, on obtient déjà à froid, de l'éther acétique ($C^2O^2H^3.C^2H^5$), d'odeur agréable et caractéristique.

Les *oxalates* et *citrates* dégagent un mélange d'oxyde de carbone (CO) et d'anhydride carbonique (CO^2), sans que la liqueur noircisse d'abord. A la fin, elle brunit par dégagement d'anhydride sulfureux (SO^2).

Les *malates* et *tartrates* dégagent un mélange de CO et CO^2, puis SO^2 et la liqueur noircit.

Les *butyrates* produisent un dégagement d'acide butyrique, ayant l'odeur de beurre rance. Par addition d'alcool (C^2H^6O), on obtient l'éther butyrique ($C^3H^7O^2.C^2H^5$), ayant l'odeur d'ananas.

Les *oléates* donnent de l'acide oléique liquide que l'acide azoteux (AzO^2H) solidifie.

Les *palmitates* donnent de l'acide palmitique fusible à 62°, soluble dans l'alcool et l'éther bouillant.

Les *salicylates* donnent, à chaud, avec SO^4H^2 et C^2H^6O, de l'éther salicylique $C^6H^4(OH)^2CO^2.C^2H^5$ d'une odeur agréable.

III. Solution de perchlorure de fer (Cl^6Fe^2). — Les *acétates* et les *formiates* prennent une coloration rouge foncé, devenant jaune par l'acide chlorhydrique (ClH). La coloration disparaît, à chaud, avec un excès du sel.

Les *succinates* alcalins, en solution neutre, donnent un précipité rouge brunâtre pâle, soluble dans les acides étendus.

Les *citrates*, une coloration brune.

Les *benzoates*, un précipité, couleur chair, de benzoate de fer, en partie soluble dans ClH, avec dépôt d'acide benzoïque.

L'acide salicylique, une coloration violette.

L'acide pyrogallique, une coloration rouge. Cet acide, additionné de soude (NaHO) ou de potasse (KHO), absorbe l'oxygène de l'air et brunit.

Les acides *gallique* et *tannique*, une coloration bleue noire (encre). On les distingue avec une solution de gélatine qui précipite seulement par l'acide tannique.

Les *oxalates, tartrates, malates, butyrates* et *lactates* ne donne rien avec la solution de Cl^6Fe^2.

IV. Solution de chlorure de calcium (Cl^2Ca), **légèrement ammoniacale** (soit légèrement alcalinisée par l'ammoniaque AzH^3).

Les *formiates, acétates, lactates, benzoates*, et les *butyrates* en solution étendue et à froid, ne donnent rien avec la solution de Cl^2Ca ammoniacal, même après addition d'alcool.

Les *citrates* précipitent en blanc, après quelques minutes d'ébullition ; le précipité, insoluble dans la liqueur, se dissout dans un excès du réactif.

Les *malates* ne précipitent qu'à l'ébullition et en solutions concentrées. L'addition de 2 à 3 fois le volume d'alcool favorise la précipitation.

Les *oxalates* précipitent en blanc ; le précipité est insoluble dans les acides acétique ($C^2O^2H^4$) et oxalique ($C^2O^4H^2$), les sels d'ammoniaque (AzH^3), mais soluble dans les acides chlorhydrique (ClH) et azotique (AzO^3H).

Les *tartrates* précipitent égalcment en blanc ; le précipité est soluble dans les acides, les alcalis et dans le chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$). Ce précipité, chauffé avec AzH^3 et l'azotate d'argent (AzO^3Ag), donne un miroir d'argent.

Les *succinates* donnent un précipité blanc cristallin, en liqueur très concentrée seulement.

V. Solution d'acétate de plomb. — $(C^2O^2H^3)^2$ Pb.

Cette solution précipite les *benzoates* (précipité insol. dans (AzH^3) ; les *citrates* (précipité sol. AzH^3) ; les *malates*, ce précipité, qui se produit en solution neutre, est difficilement sol. dans AzH^3 ; il fond au sein de la liqueur en une masse transparente et poisseuse ; les *oléates* (précipité fusible à 80° et soluble dans l'éther) ; les *succinates* (précipité sol. excès réactif) ; les *tartrates* (précipité sol. AzH^3) ; l'*acide tannique*.

VI. Réactions complémentaires.

Les *acétates* secs, chauffés avec l'anhydride arsénieux (As^2O^3), dégagent des vapeurs d'oxyde de cacodyle $[(CH^3)^2As]^2O$, d'une odeur repoussante.

Les *formiates* se distinguent des *oxalates* par leurs propriétés réductrices ; chauffés avec l'azotate de protoxyde de mercure (Az^2O^5, HgO) ou d'argent (AzO^3Ag), ils donnent un dépôt métallique.

L'acide *tartrique* se reconnaît au précipité blanc de bitartrate qu'il forme avec les sels de potasse, particulièrement avec l'acétate additionné d'acide acétique ($C^2O^2H^4$), et en ajoutant à la liqueur son volume d'alcool. Les *tartrates* chauffés se carbonisent, en répandant une odeur particulière, rappelant le pain brûlé.

Les *citrates* ne sont pas précipités à froid par l'eau de chaux, mais ils le sont à l'ébullition. L'acétate de baryte les précipite également ; le précipité, d'abord amorphe, devient bientôt cristallin.

Le chlorure de baryum (Cl^2Ba) donne, avec les *oléates*, un précipité blanc, soluble dans l'alcool chaud (C^2H^6O).

Les *oxalates* donnent, avec le protochlorure de fer (Cl^2Fe), un précipité blanc jaune, soluble dans l'acide oxalique ($C^2O^4H^2$). Ils dégagent de l'anhydride carbonique (CO^2), dans une liqueur acidulée et additionnée de bioxyde de manganèse (MnO^2).

L'acide *lactique*, porté à l'ébullition avec du carbonate de zinc (CO^3Zn), donne du lactate de zinc cristallisé, peu soluble dans l'eau froide.

Le sulfate de cuivre (SO^4Cu) donne une coloration bleue intense avec l'acide *lactique* et un précipité vert bleuâtre avec les *butyrates ;* ce précipité se dissout par la chaleur.

Les *picrates* prennent une coloration rouge avec le sulfhydrate d'ammoniaque [$(AzH^4)^2S$] (nitrodiamidophénol) ; en solution alcoolique, on obtient l'acide picramique $C^6H^2(AzO^2)^2AzH^2.OH$. — Les sels de potasse les précipite en jaune : ce précipité est insoluble dans l'alcool (C^2H^6O) ; l'azotate de sous-oxyde de mercure (Hg^2O) y produit un précipité vert; la gélatine un précipité jaune ; le sulfate de cuivre (SO^4Cu) ammoniacal un précipité verdâtre. Le chlorure de chaux donne, à chaud, des vapeurs piquantes de chloropicrine. L'acide picrique,

avec 2 fois son poids de cyanure de potassium (CAzK) et de l'eau, donne, par la chaleur, une coloration rouge pourpre due à la production d'acide isopurpurique.

$$C^6H^2\,(AzO^2)^2\left(Az\begin{matrix}\diagup CAz\\ \diagdown CAz\end{matrix}\right)(OH)\,H^2O.$$

Les *phénates*, traités par l'eau, abandonnent le phénol (C^6H^5OH), qu'on enlève par l'éther [$(C^2H^5)^2O$]. Le phénol se reconnaît, par la coloration bleue qu'il développe avec le chlorure de chaux (Cl^2O^2Ca), additionné d'ammoniaque (AzH^3). Le perchlorure de fer (Cl^2Fe) produit, dans sa solution, une coloration violette, en l'absence de l'alcool (C^2H^6O). L'azotate de sous-oxyde de mercure ($Az^2O^5.Hg^2O$) le précipite en jaune. L'eau de brome donne, même dans les solutions étendues, un précipité de tribromophénol ($C^6H^2Br^3{}_{2.4.6}OH$).

Les *salicylates* précipitent en blanc par l'azotate d'argent (AzO^3Ag). L'eau de brome produit, dans les solutions d'acide salicylique, un précipité de bromure de phénol tribromé ($C^6H^2Br^3OBr$). — L'acide salicylique empêche la précipitation de l'oxyde de cuivre par les alcalis ; ses isomères ne possèdent pas la même propriété.

SOIXANTE-HUITIÈME LEÇON. — Dosage des principaux acides.

ACIDE CHLORHYDRIQUE ET CHLORE.

On fait usage d'une liqueur normale décime, contenant 17gr. d'azotate d'argent (AzO^3Ag) pur et sec par litre. On en détermine le titre exact, en versant de l'acide chlorhydrique (ClH), jusqu'à cessation de précipité. On lave, on sèche et on pèse très exactement ce précipité ; l'opération doit se faire à l'abri d'une

trop vive lumière. Soit p le poids trouvé. Le poids de AzO^3Ag contenu dans la prise d'essai est $\frac{170}{143,5}$ p ou 1,1846 p.

Essai. — Dans un vase à précipiter, on introduit :

1° — 25cc d'une solution de 1gr. du chlorure à analyser dissous dans 150cc à 200cc d'eau, ou 25cc de l'acide chlorhydrique étendu d'eau.

On neutralise exactement, soit par l'acide azotique (AzO^3H), soit par le carbonate de soude (CO^3Na^2).

2° — Quelques gouttes d'une solution, saturée à froid, de chromate neutre de potasse (CrO^4K^2).

3° — Au moyen d'une burette graduée en 1/10e de cent. cube, la liqueur titrée d'azotate d'argent (AzO^3Ag), jusqu'à coloration rouge, due à la formation de chromate d'argent (CrO^4Ag^2)].

Si l'on avait mis une trop grande quantité de la liqueur titrée, on ajouterait 1 cent. cube de liqueur normale décime de chlorure de sodium (ClNa) (5g.850 de sel par litre), et l'on recommencerait à chercher la fin exacte de la précipitation, en versant très lentement la liqueur d'azotate d'argent. On retrancherait ensuite 1cc de la quantité employée.

Pour obtenir la plus grande exactitude possible, il faut que la solution à analyser soit à peu près de la concentration d'une liqueur normale décime.

Soit p le poids d'azotate d'argent (AzO^3Ag) contenu dans 1cc de liqueur titrée et v le volume employé. Le poids de chlore, contenu dans les 25cent.cubes de la solution à essayer, est

$$x = \frac{35.5}{170} v \times p$$ et celui de l'acide chlorhydrique $$y = \frac{36.5}{170} v \times p.$$

Si la liqueur d'argent est normale décime, le poids de chlore est 0,00355 v et celui de l'acide chlorhydrique 0,00365 v.

IODE LIBRE.

On fait dissoudre dans l'eau et on complète le volume à 1 litre :

a) 24gr. 800 hyposulfite ou thiosulfate de soude cristallisé ($S^2O^3Na^2 + 5\,H^2O$).

b) 12gr. 700 d'iode et environ 18gr. d'iodure de potassium (IK).

Ces solutions normales décimes se conservent dans des flacons, exactement bouchés, à l'abri de la lumière, et dans un endroit frais. Malgré ces précautions, elles sont déjà sensiblement altérées, après quelques semaines.

Essai des solutions. — Dans m cent. cubes de la solution de $S^2O^3Na^2$, on ajoute un peu d'eau, quelques cent. cubes d'empois d'amidon, puis au moyen d'une burette graduée en 1/10e de cent. cubes, la solution d'iode, jusqu'à coloration bleue persistante, soit n cent. cubes.

Soit I le poids d'iode et H celui de $S^2O^3Na^2.5H^2O$ par cent. cube de la solution on aura : $\frac{n}{m} = \frac{248}{127} = \frac{I}{H}$. Si les deux liqueurs sont exactement normales décimes : $n = m$.

On vérifie la solution d'iode, en la comparant à une petite quantité d'une solution récente d'iode pur et sec, contenant i gr. par cent. cube ; on aura : $\frac{n'}{m} = \frac{248}{127} \times \frac{i}{H}$

d'où $\frac{n}{n'} = \frac{I}{i}$; $I = \frac{n}{n'} \times i$ et $H = \frac{m}{n'} \times \frac{248}{127} \times i$.

Dosage d'iode. — L'iode libre est dissous dans l'iodure de potassium (I K) et la solution introduite dans le vase à précipiter et additionné de quelques cent. cubes d'empois, ou bien versé, au moyen d'une burette, dans le vase contenant $S^2O^3Na^2$ et l'empois.

Supposons que N cent. cubes de la solution à essayer équivalent ainsi à m de la solution d'hypo ($S^2O^3Na^2$), on aura :

$$\frac{N}{m} = \frac{248}{127} \times \frac{x}{H} \text{ or } \frac{n}{m} = \frac{248}{127} \times \frac{I}{H},$$

d'où pour le poids d'iode contenu dans $1^{\text{cent. cube}}$ de la solution :

$$x = \frac{N}{n} \times I.$$

IODURES.

En l'absence de chlorures et de bromures, on dose l'iode, comme le chlore, par l'azotate d'argent (AzO^3Ag). On aurait de même : $x = \frac{127}{170} v \times p$ pour l'iode et $y = \frac{128}{170} v \times p$ pour l'acide iodhydrique (IH). Avec des liqueurs normales décimes : $x = 0{,}0127\,v$ et $y = 0{,}0128\,v$.

On se sert de solutions de permanganate de potasse ($Mn^2O^8K^2$) et d'hyposulfite de soude ($S^2O^3Na^2 + 5H^2O$), contenant toutes deux, $5^{gr.}$ par litre. On titre la première par l'acide oxalique ($C^2O^4H^2$). On titre ensuite la seconde par rapport à la première; à cet effet, on additionne $10^{\text{cent. cubes}}$ de $Mn^2O^8K^2$, d'eau et de quelques gouttes d'une solution de carbonate de soude (CO^3Na^2) et enfin, au moyen d'une burette, de la solution de $S^2O^3Na^2$, jusqu'à décoloration (soit $n^{\text{cent. cubes}}$).

On dissout, dans $200^{\text{cent. cubes}}$, un poids p de la substance à essayer, contenant $x^{gr.}$ d'iodure bien débarrassé des matières organiques et autres substances réductrices. On ajoute, à cette solution, quelques gouttes de la solution de carbonate de soude (CO^3Na^2) et un volume de $Mn^2O^8K^2$, tel que la liqueur, portée à l'ébullition, reste encore colorée en rouge, malgré la réduction effectuée, soit N cent. cubes. On laisse refroidir, on complète à 1 litre; on prélève $100^{\text{cent. cubes}}$, dans lesquels on achève la réduction par la solution de $S^2O^3Na^2$ (n'^{cc}), versée au moyen d'une burette graduée, jusqu'à décoloration.

Le volume de $Mn^2O^8K^2$, correspondant à l'hypo ($S^2O^3Na^2$), à employer pour la décoloration de toute la liqueur est

$$v = \frac{n'}{n} \times 100$$

et le volume de la même solution, correspondant à l'iodure à doser, est $V = N - v$. Si P est le poids de sel par cent. cubes, on a :

$$\frac{x \text{ (poids de l'iodure)}}{V \times P} = \frac{\text{équivalent de l'iodure}}{2 \times 158}.$$

ou, en rapportant à l'iodure :

$$\frac{x}{VP} = \frac{127}{316}.$$

$$IK + 2MnO^4K + H^2O = IO^3K + 2KHO + 3MnO^2$$

$$Mn^2O^7, K^2O + 6(S^2O^2, Na^2O) = 2MnO^2 + 3(S^4O^5, Na^2O) + K^2O + 3Na^2O.$$

BROME.

On peut le doser, à l'état de bromure d'argent (BrAg), en l'absence des chlorures, en opérant comme pour l'iode ou le chlore.

Les méthodes volumétriques ne donnent pas des résultats absolument rigoureux.

ACIDE SULFHYDRIQUE ET SULFURES.

Acide sulfhydrique libre. (H^2S) (Dupasquier). — On introduit la solution sulfhydrique dans un grand ballon, après l'avoir étendue avec de l'eau bouillie, si c'est nécessaire, de façon, à ce qu'elle ne contienne pas plus de 0,0004 de son poids de H^2S ; on y ajoute un peu d'empois d'amidon étendu et, au moyen d'une burette graduée, on verse une solution titrée d'iode (contenant i gr. par cent. cubes), jusqu'à coloration bleue persistante, soit n cent. cubes.

$$H^2S + I^2 = 2IH + S.$$

On aura, par suite, pour le poids x de H^2S contenu dans le volume traité :

$$\frac{x}{n \times i} = \frac{17}{127}.$$

Si la solution d'iode est décime normale : $x = 0,0017\ n$ et le poids de soufre : $y = 0,0016\ n$.

Sulfures. — Les sulfures solubles se dosent de la même manière que H^2S.

Les sulfures insolubles sont convertis en sulfates, par traitement au rouge, avec un mélange de 6 à 8 parties de carbonate de soude (CO^3Na^2) et 1 partie de chlorate de potasse (ClO^3K) pour une partie de la substance. (Une explosion peut se produire avec le sulfure d'antimoine).

On reprend par l'eau ; dans la liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique (ClH), on dose l'acide sulfurique (SO^4H^2) provenant de l'oxydation du soufre, au moyen du chlorure de baryum (Cl^2Ba).

ANHYDRIDE SULFUREUX ET SULFITES.

La méthode est basée sur la transformation de l'iode en acide iodhydrique (IH), en présence de l'eau et de l'acide sulfureux (SO^3H^2), qui passe à l'état d'acide sulfurique (SO^4H^2).

Les sulfites ou bisulfites sont dissous dans l'eau purgée d'air, ou, au besoin, dans un acide étendu ; la solution doit contenir moins de 0gr. 0005 de son poids de SO^2. On met cet acide en liberté, par un excès de SO^4H^2 ou de ClH. — La liqueur est versée, en agitant, dans une solution titrée d'iode dans l'iodure de potassium (IK), additionnée d'empois d'amidon ; puis, on détermine avec une solution titrée d'hyposulfite de soude ($S^2O^3Na^2 + 5\ H^2O$), versée jusqu'à décoloration, l'iode qui reste libre ; la différence représente la quantité employée pour oxyder SO^2.

Les réactions ont lieu suivant les équations :

$$SO^2 + 2H^2O + I^2 = SO^3,H^2O + 2IH$$

$$2S^2O^2,Na^2O + I^2 = S^4O^5,Na^2O + 2INa.$$

Désignons en cent. cubes, par N le volume de la solution de sulfite, par n celui de l'iode, par m celui de l'hyposulfite nécessaire pour décolorer seul les n cent. cubes d'iode, par m′ de l'hyposulfite employé avec le sulfite ; désignons, d'autre part, en grs, les poids des corps par cent. cube de solution, I pour l'iode, H pour l'hypo, x pour SO^2. On a :

$$\frac{n}{m} = \frac{248}{127} \frac{I}{H}.$$

Le volume de la solution d'iode correspondant à m′(hypo) est :

$$n' = \frac{n \times m'}{m}$$

et celui qui équivaut à SO^2 est n-n′.

$$\text{On a} : \frac{N}{n-n'} = \frac{64}{254} \times \frac{I}{x} \text{ d'où } x = \frac{32}{127} \cdot \frac{n-n'}{N} \cdot I.$$

ACIDE SULFURIQUE ET SULFATES.

On peut doser SO^4H^2 en poids, au moyen d'une liqueur titrée de chlorure de baryum (Cl^2Ba) ; la limite de la précipitation est difficile à saisir et le précipité entraîne souvent certains sels, qu'il n'abandonne que difficilement aux eaux de lavage. Le procédé nécessite donc certaines précautions.

Méthode de Mohr. — La liqueur à doser est préalablement presque complètement neutralisée, avec le carbonate de soude (CO^3Na^2); dans un volume déterminé, porté à l'ébullition, on y introduit un léger excès de la solution normale de chlorure de baryum (Cl^2Ba) (122gr. par litre), soit N cent. cubes, lentement et sans interrompre l'ébullition. On en précipite ensuite l'excès par du carbonate d'ammoniaque [$CO^3(Az H^4)^2$] et de l'ammoniaque (AzH^3). Le précipité est recueilli sur un filtre et lavé ; c'est un mélange de sulfate et de carbonate de baryte (SO^4Ba et CO^3Ba) ; on le chauffe, dans un ballon, avec de l'eau et on verse lentement, dans cette liqueur, de l'acide sulfurique normal, en très léger excès ; on ajoute quelques gouttes de

tournesol et on ramène au bleu par la soude (NaHO) normale. La différence des volumes de SO^4H^2 et de NaHO employés, soit n cent. cubes représente l'acide nécessaire pour transformer le carbonate en sulfate.

D'après cela, le poids d'acide sulfurique monohydraté (SO^4H^2) existant dans la liqueur est (N—n) 0,049.

Méthode de Levol. — En l'absence des chlorures et des sels ammoniacaux, on peut précipiter SO^4H^2, en présence de l'iodure de potassium (IK), par une solution titrée d'azotate de plomb ($Az^2O^5 . PbO$) (41gr·3 par litre), jusqu'à production d'une coloration jaune d'iodure de plomb (I^2 Pb). Chaque cent. cube de la solution correspond à 0gr·01 de SO^4H^2.

ACIDE AZOTIQUE ET AZOTATES.

Méthode de Pelouze, modifiée par Fresenius. — Dans une cornue tubulée de 200cc, chauffée au bain-marie, on introduit 1gr·5 de fil de clavecin et 30 à 40cent. cubes d'acide chlorhydrique (ClH) pur ; par la tubulure, on dirige un courant d'hydrogène, lavé dans la potasse caustique (KHO), ou de CO^2 pur et on adapte, au col de la cornue, un tube à dégagement plongeant dans une éprouvette pleine d'eau. Après dissolution complète et refroidissement, on ajoute un poids d'azotate renfermant, au plus, 0gr·2 de AzO^3H. On porte à l'ébullition, jusqu'à ce que l'on ait obtenu la coloration du perchlorure de fer (Cl^6Fe^2), et on maintient constant le courant de H ou de CO^2. On laisse refroidir, on étend d'eau distillée bouillie et on complète le volume à 500cc dans un vase jaugé. On prélève 50cc de cette solution, qu'on étend d'eau distillée bouillie, et on y verse, au moyen d'une burette, et jusqu'à coloration rose persistante, du permanganate ($Mn^2O^8K^2$) exactement titré par l'acide oxalique ($C^2O^4H^2$), soit n cent. cubes.

Soit Ncent cubes le volume de $Mn^2O^8K^2$ nécessaire pour colorer le même poids de fer ayant subi le même traitement, mais sans

addition d'azotate. La différence N — n correspond au fer peroxydé par l'azotate, dont le poids est :

$$p = \frac{10(N-n)}{10\ n} \times 1,50.$$

Or, d'après la formule :

$$6Cl^2Fe + 2AzO^3K + 8ClH = 2ClK + 3Cl^6Fe^2 + 2AzO + 2H^2O;$$

$$6Fe = 336 \text{ et } Az^2O^5.H^2O = 126$$

le poids de AzO^3H contenu dans la prise d'essai sera :

$$\frac{x}{126} = \frac{\left(\frac{N-n}{n}\right) 1.50}{336} \qquad x = 0,5625 \left(\frac{N-n}{n}\right)$$

ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE ET PHOSPHATES.

Dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie.

$P^2O^5, 2MgO.$

On prépare un réactif spécial de magnésie (MgO) (mixture magnésienne) comme suit : on dissout 13 gr. de sulfate de magnésie cristallisé ($SO^4Mg + 7H^2O$) dans l'eau bouillante, on y ajoute 5 cont. cubes d'acide chlorhydrique (ClH) et une solution de 82gr. de chlorure de baryum ($Cl^2Ba + 2H^2O$) ; on décante, on filtre et on s'assure que dans le liquide filtré, l'acide sulfurique (SO^4H^2) ne précipite plus, autrement on ajouterait un peu de $SO^4Mg + 7H^2O$. On concentre, on ajoute 165gr. de chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$) et 260cont. cubes d'ammoniaque (AzH^3) et on complète à 1 litre. Après quelques jours, on filtre ; 10cc de cette solution précipite 0gr.24 d'anhydride phosphorique (P^2O^5) (*Fresenius*).

On dissout la matière à essayer ; on y ajoute un peu de AzH^3 et de $ClAzH^4$, puis le réactif magnésien, en quantité suffisante, mais en évitant un grand excès ; on laisse reposer quelque temps, on ajoute encore 1/4 du volume en AzH^3, puis on abandonne, dans un vase couvert, pendant 12 heures. On filtre ; on s'assure de la précipitation complète, au moyen du

réactif ; on lave le précipité, avec un mélange de 3 p^ies d'eau et de 1 p^ie de AzH^3, jusqu'à ce que la liqueur filtrée, acidulée par l'acide azotique (AzO^3H), ne se trouble plus par l'azotate d'argent (AzO^3Ag). Le précipité est séparé du filtre ; on brûle ce filtre dans une capsule en platine et on ajoute les cendres au précipité ; le tout est porté au rouge. Si le précipité n'était pas blanc, on l'additionnerait de quelques gouttes de AzO^3H et on chaufferait de nouveau.

Par cette calcination, le phosphate ammoniaco-magnésien s'est transformé en pyrophosphate de magnésie $P^2O^5,2MgO$; soit p le poids de ce sel, défalcation faite des cendres du filtre, celui de l'anhydride phosphorique P^2O^5 sera :

$$x = \frac{142}{222} p$$

et celui de l'acide phosphorique PO^4H^3 :

$$x = \frac{98}{222} p. \qquad \text{ou : } x = 0,4414 \text{ p.}$$

Dosage volumétrique par les sels d'urane.

L'acétate d'urane $[(C^2O^2H^3)^2Ur]$, en présence de l'acide acétique ($C^2O^2H^4$), produit un précipité de phosphate d'urane ou de phosphate double d'urane et d'ammoniaque dans des solutions de phosphates. La limite de la précipitation est indiquée par le ferrocyanure de potassium ($C^6Az^6FeK^4$) qui donne un précipité brun rouge insoluble de ferrocyanure d'urane.

On fait usage des solutions suivantes qu'on complète à un litre:

a) 32 gr. d'acétate d'urane.

b) 10gr. 088 de phosphate de soude cristallisé, sec, $PO^4HNa^2 + 12H^2O$.

50cent. cubes de la solution doivent contenir 0gr. 1 de P^2O^5 ; on s'en assure en évaporant ce volume et calcinant le résidu dont le poids doit être 0gr 1874.

c) 100 gr. d'acétate de soude ($C^2O^2H^3Na$) — 900cc d'eau. On complète à 1 litre avec $C^2O^2H^4$ (1,04).

Pour titrer la solution d'urane, on introduit, dans un vase de Bohême, chauffé au bain-marie à 90° — 100°, 50 cont. cubes de la solution de phosphate, 5cc de la solution de $C^2O^2H^3Na$, puis on verse, lentement et en agitant, la liqueur d'urane sur une assiette de porcelaine blanche, où l'on a déposé un certain nombre de gouttes d'une solution à 1/20e de ferrocyanure de potassium ($C^6Az^6FeK^4$) ; de temps en temps, on touche l'une de ces gouttes, avec l'agitateur employé pour mélanger le liquide ; dès qu'un précipité brun rouge se produit, la réaction est terminée. On doit avoir employé 20cc ; dans le cas contraire, on fera la correction nécessaire.

Les phosphates à analyser, exempts de fer ou d'alumine (Al^2O^3), seront dissous dans l'eau, avec addition de $C^2O^2H^4$, si cela est nécessaire ; on procédera, comme pour fixer le titre, en opérant sur 50cc additionnés d'acétate de soude ; la concentration sera aussi voisine que possible de celle du phosphate de soude employé précédemment (1). — 1cc de solution d'urane correspondra à 0gr.005 de P^2O^5.

D'une façon générale, désignons par p le poids de P^2O^5 contenu dans les 50cc du phosphate de soude servant à l'essai et supposons que n cent. cubes d'urane ont été employés pour titrer et N pour l'essai, le poids de P^2O^5 contenu dans la prise d'essai sera :

$$x = \frac{N}{n} \times p.$$

Superphosphates. — Le phosphate tribasique $(PO^4)^2Ca^3$ traité par SO^4H^2 se change partiellement en phosphate monocalcique $(PO^4)^2CaH^4$ soluble dans l'eau, mais avec le temps,

(1) Si par erreur, on dépassait le terme de la réaction, l'on ajouterait du phosphate dont on tiendrait compte plus tard dans la valeur de N, sachant que 50cc de cette solution correspondent à ncc d'urane.

une partie de cette modification soluble redevient insoluble (phosphate rétrogradé $(PO^4)^2Ca^2H^2$) dans l'eau, en restant soluble à froid dans certains sels notamment dans le citrate d'ammoniaque..

L'acide phosphorique total se dose en dissolvant une prise d'essai dans l'acide chlorhydrique ClH étendu de son volume d'eau ; on rend la liqueur alcaline par AzH^3 et on produit le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien (PO^4MgAzH^4), qu'on lave et qu'on pèse, après calcination ($P^2O^7Mg^2$).

L'acide phosphorique soluble dans l'eau s'obtient, en délayant un poids donné de la matière dans l'eau, filtrant et dosant comme précédemment par l'urane.

L'acide phosphorique assimilable comprend l'acide soluble dans l'eau et l'acide rétrogradé soluble dans le citrate. Ce dernier se dose par différence. On dissout 1gr. de la matière dans 40cc du réactif (400gr. acide citrique cristallisé et ammoniaque pour faire 1 litre, ajouté en 2 reprises) ; on décante, on complète à 100cc avec de l'eau et on dose sur 50cc par l'urane, comme ci-dessus.

ANHYDRIDE CARBONIQUE (CO^2).

Dosage de CO^2 dans les carbonates. (*Fresenius et Will*). — On fait usage de 2 ballons très légers. Dans le premier, on met le carbonate avec de l'eau ; ce ballon est muni d'un petit tube droit plongeant jusqu'au fond, et d'un tube à dégagement, aboutissant au fond de l'autre ballon qui contient de l'acide sulfurique (SO^4H^2). A ce second ballon, est adapté également un bout de tube droit, par lequel on produit une aspiration, en bouchant le tube droit du premier. L'acide passe ainsi de l'un à l'autre. On recommence l'aspiration, chaque fois que la réaction s'arrête et jusqu'à décomposition complète du

carbonate. La diminution de poids de l'appareil représente CO^2 dégagé. Il faut avoir soin, avant la pesée, de remplacer le gaz restant dans l'appareil, par de l'air.

En opérant sur 6gr. 285 de carbonate de potasse (CO^3K^2), 4gr. 822 de carbonate de soude (CO^3Na^2), 4gr. 545 de carbonate de chaux (CO^3Ca), la moitié du nombre de centigr. perdus par l'appareil représente la proportion pour 100 de carbonate.

ACIDE OXALIQUE.

$C^2O^4H^2$

On introduit, dans l'appareil à doser, l'anhydride carbonique (CO^2), de l'acide oxalique saturé par l'ammoniaque (AzH^3), ou un oxalate et on ajoute un excès de bioxyde de manganèse (MnO^2) ne contenant pas de carbonate, et de l'acide sulfurique (SO^4H^2).

La perte de poids représente CO^2 dégagé. $C^2O^4H^2 = 2{,}045 CO^2$. — On titre encore $C^2O^4H^2$ par la solution normale de permanganate.

SOIXANTE-NEUVIÈME LEÇON. — Analyse élémentaire des substances organiques. — Essais préliminaires. — Dosage du carbone et de l'hydrogène. — Dosage de l'azote ; méthodes de Dumas, Will et Warentrapp, Kjeldahl. — Dosage des autres métalloïdes.

Les matières organiques se composent, en général, d'un nombre très restreint d'éléments, parmi lesquels figure toujours le carbone et souvent l'hydrogène, l'oxygène et l'azote.

Dans l'analyse organique, on peut se proposer de trouver, ou bien la proportion des composés plus simples en lesquels un corps peut se dédoubler, c'est l'objet de l'analyse immédiate, ou encore la nature et la quantité des éléments qui entrent dans sa composition, c'est l'objet de l'analyse élémentaire.

Essais préliminaires.

Recherche du carbone. — On reconnaît qu'une substance est organique, c'est-à-dire renferme du carbone, si la calcination la transforme en un résidu noir et combustible de charbon ; ce procédé pouvant se trouver en défaut, comme avec l'acide oxalique ($C^2O^4H^2$) et les oxalates, il est plus sûr de calciner, dans un tube à essai, la substance mélangée d'oxyde de cuivre (CuO) ou de chromate de plomb (CrO^4Pb) et de recueillir le gaz dégagé, dans l'eau de chaux qui se trouble, dans le cas de la présence du carbone.

Recherche de l'azote. — Les corps, qui renferment de l'azote répandent, par la combustion, l'odeur de la corne brûlée. — Chauffés avec la soude caustique (NaHO), dans un tube à essais, ils dégagent de l'ammoniaque (AzH^3), qu'on peut reconnaître à l'odeur, à la réaction sur le papier de tournesol et aux fumées blanches produites avec les acides.

On peut encore faire l'essai suivant : la substance mélangée de sodium est chauffée jusqu'à volatilisation ou oxydation complète ; le résidu est additionné d'eau et de sulfates de protoxyde et de sesquioxyde de fer [SO^4Fe et $(SO^4)^3Fe^2$], puis de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (ClH), il se produit une coloration ou un précipité, si la substance est azotée.

Avec les oxydes de l'azote, ces méthodes peuvent se trouver en défaut ; mais dans ce cas, une petite quantité de la substance, chauffée dans un tube à essais, donne des vapeurs rouges bleuissant le papier amidonné ioduré.

Recherche du soufre, du phosphore, de l'arsenic. — On traite la substance par l'acide azotique (AzO^3H) fumant ; on évapore à siccité, on reprend par l'eau et on filtre. La liqueur obtenue précipite en blanc par le chlorure de baryum (Cl^2Ba), si la substance contient du soufre ; additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque ($ClAzH^4$) et d'ammoniaque (AzH^3), elle précipite par le sulfate de magnésie (SO^4Mg), dans le cas de la présence du phosphore ; l'arsenic se reconnaît par l'appareil de Marsh.

Recherche du chlore, du brome et de l'iode. — Les composés halogènes inflammables brûlent avec une flamme bordée de vert. — La matière est calcinée avec de la chaux; la solution azotique du résidu, étendue d'eau, précipite le nitrate d'argent (AzO^3Ag), si la substance contient un élément halogène.

II. — Dosage du carbone et de l'hydrogène.

On fait usage d'un tube à combustion, en verre peu fusible, de 60c à 80c de longueur et de 12 m/m à 15 m/m de diamètre, étiré en pointe relevée à une extrémité, et coupé net à l'autre. Après l'avoir entouré d'une feuille de clinquant, on y introduit une colonne de 10 centim. d'oxyde de cuivre (CuO), récemment calciné et encore chaud, puis, sur une longueur de 15c environ, un mélange fait rapidement de 0gr. 3 à 0gr. 5 de la substance à essayer, bien desséchée et pulvérisée, avec CuO chaud ; du moins si cette substance n'est ni volatile, ni altérable par la chaleur ; si elle est liquide, on l'introduit dans une ampoule de verre soufflée ; on achève de remplir le tube (30c à 50c) avec CuO en poudre grossière. On remplace CuO par du chromate de plomb (CrO^4Pb), si la matière contient du chlore.

Dans le cas d'un composé azoté, on fait usage d'un tube ayant 20 cent. de plus et on le remplit, sur cette longueur supplémentaire, de tournure de cuivre fine et bien décapée, qu'on porte au rouge, pendant toute l'opération.

Le tube à combustion est placé sur une grille à analyses et on y adapte un ensemble de trois tubes ; le premier, contenant de la ponce imbibée d'acide sulfurique (SO^4H^2), est destiné à absorber la vapeur d'eau ; le second, un tube à boules de Liebig, contenant une solution de potasse caustique (KHO), et le troisième, renfermant des fragments de KHO, arrêtent l'anhydride carbonique (CO^2).

Après s'être assuré que l'appareil ne présente aucune fuite, on commence par chauffer l'extrémité antérieure du tube contenant l'oxyde pur, puis graduellement, au delà et jusqu'à la partie qui contient la matière soumise à l'essai ; à partir de

ce moment, le dégagement gazeux doit se continuer lentement et régulièrement, en réglant convenablement le chauffage. Au bout d'une heure environ, la combustion étant terminée, on casse la pointe du tube et on dirige dans l'appareil, par cette extrémité, un courant d'oxygène pur et sec, qu'on peut, au besoin, faire passer par des tubes à ponce sulfurique et potassique ; le courant est continué jusqu'à oxydation complète du cuivre et dégagement du gaz à l'extrémité de l'appareil. A ce moment, on substitue à l'oxygène, de l'air pur et sec, en produisant une aspiration.

Les trois tubes absorbants, tarés avant l'opération, sont pesés après, en ayant soin d'attendre leur complet refroidissement.

Le *poids d'hydrogène*, contenu dans la substance, est le 1/9e de l'augmentation de poids subie par le tube à ponce sulfurique.

Le *poids du carbone* est les 3/11e de l'augmentation du poids de l'ensemble des 2 tubes à potasse.

Le *poids de l'oxygène* est ce qu'il faut ajouter à la somme des 2 poids précédents, pour avoir celui de la matière.

III. — Dosage de l'azote.

1. — *Dosage en volume* (*méthode de Dumas*). — Dans un tube à combustion d'au moins 0,80^{c} de longueur, rempli comme il a été indiqué pour une substance azotée, on fait passer un courant d'anhydride carbonique (CO^2), lavé au moyen d'un tube de Liebig. On continue le courant, jusqu'à ce que le gaz, recueilli sur la cuve à mercure, soit complètement absorbé par une solution de potasse (KHO).

On recouvre alors l'extrémité du tube à dégagement d'une éprouvette renversée, remplie de mercure et de 20^{cc} à 30^{cc} d'une solution de KHO (1,38), et on procède à la combustion, de la manière indiquée précédemment. Quand la réaction est terminée, on balaye l'azote, restant dans l'appareil, par un nouveau courant de CO^2 et on mesure le volume du gaz contenu dans l'éprouvette. Cette mesure effectuée, on agite le

gaz, avec une solution de sulfate de fer (SO^4Fe) qui brunit, dans le cas de la présence de l'oxyde azotique (AzO) ; on note l'absorption. Le volume exact de l'azote s'obtient en retranchant, du volume primitif, la moitié du volume absorbé.

Le poids de l'azote est donné par la formule

$$P = V \times 0,0012562 \times \frac{1}{1 + 0,00367\,t} \times \frac{H - f}{760} = V\,(H - f)\,n$$

V volume ; t température ; H pression atmosphérique ; f force élastique maxima de la vapeur d'eau à t.

TABLE DES VALEURS DE N ET DE F.

t°	f m/m	n	t°	f m/m	n
0°	4,57.....	0,00000 16529	16.. ...	13,5......	0,00000 15612
1......	4,91.....	— 16468	17......	14,4......	— 15558
2......	5,27.....	— 16409	18......	15,3......	— 15505
3......	5.66.....	— 16349	19......	16,3......	— 15452
4......	6,07.....	— 16290	20......	17,4......	— 15399
5... ..	6,51.....	— 16231	21......	18,5......	— 15346
6......	6,97.....	— 16173	22......	19,6......	— 15294
7......	7,47.....	— 16115	23......	20,8......	— 15242
8......	8,0......	— 16057	24......	22,1......	— 15191
9......	8,5......	— 16000	25......	23,5......	— 15140
10......	9,1......	— 15944	26......	25........	— 15089
11°	9,8......	— 15888	27......	26,5......	— 15039
12......	10,4......	— 15832	28......	28,1......	— 14989
13......	11,1......	— 15776	29......	29,7......	— 14939
14......	11,9......	— 15721	30......	31,5......	— 14890
15......	12,7......	— 15667	31......	33,4......	— 14841
			32......	35,3......	— 14792

2. — Dosage en poids (*Méthode de Will et Warentrapp*). — Cette méthode, moins générale que la précédente, s'applique seulement aux substances qui dégagent tout leur azote, à l'état d'ammoniaque (AzH^3), lorsqu'on les chauffe, avec de la chaux sodée. Ainsi on ne doit pas en faire usage pour les composés nitrés, nitrosés, azoïques et certaines amines aromatiques, qui donnent, dans ces conditions, des nouvelles bases volatiles et non AzH^3.

On emploie un tube à combustion d'environ 0,50^{cc}, étiré en pointe à une extrémité ; on introduit, au fond de ce tube, un mélange de 0^{gr}·3 de sucre avec 6^{gr}· de chaux sodée en poudre ; la chaux sodée doit être calcinée, au moment d'en faire usage ; on introduit, à la suite, une colonne de chaux sodée, d'environ 0,15^{c}, puis un mélange intime de 0^{gr}·2 à 0^{gr}·4 de la matière à essayer, finement pulvérisée, avec 15 à 20^{gr}· de chaux sodée, auquel on peut ajouter 0^{gr}·3 de sucre. On achève de remplir avec de la chaux sodée en grains, qu'on maintient par un tampon d'amiante. On adapte ensuite un tube à boules, contenant 10^{cc} de la solution normale d'acide oxalique ($C^2O^4H^2$), (c'est-à-dire renfermant 0^{gr}·63 d'acide), pour l'absorption de AzH^3. Ces 10^{cc} correspondent à 0^{gr}·17 de AzH^3, ou à 0^{gr}·14 d'azote.

Le tube, étant disposé comme précédemment sur une grille à gaz, on le chauffe progressivement, au rouge sombre, en commençant par la tournure de cuivre. L'opération est menée rapidement ; on l'achève, en provoquant un courant de gaz non azoté, par l'action de la chaleur, sur le mélange de sucre et de chaux sodée, placé à l'extrémité du tube. Ces gaz entraînent l'ammoniaque (AzH^3) qui pourrait rester dans l'appareil.

On titre l'acide oxalique ($C^2O^4H^2$), au moyen d'une solution normale de soude (NaHO), exempte d'anhydride carbonique (CO^2), et étendue d'eau, de façon que 30^{cc} neutralisent 10^{cc} de la solution oxalique.

Soit n le volume en cent. cubes de la solution alcaline, nécessaire pour neutraliser l'acide, ayant absorbé AzH^3 ; puisque 30^{cc} de solution alcaline correspondent à 0^{gr}·14 d'azote, le poids de l'azote contenu dans la substance sera :

$$p^{grs} = \frac{0,14(30-n)}{30}$$

En étendant à 28^{cc} la solution alcaline, on aurait la formule plus simple

$$p^{grs} = 0,140 - \frac{n}{200}$$

3. — Dosage en poids (Kjeldahl). — Cette méthode, d'une exécution plus rapide et plus facile que la précédente, est très recommandable, surtout lorsqu'on a à faire simultanément un grand nombre de dosages. Elle conduit à des résultats exacts, sauf pour les nitrates, où la proportion d'azote dépasse 1 °/₀, les combinaisons azoïques, les nitrites organiques et les composés des séries pyridique et quinoléique.

Elle est basée sur la transformation de l'azote organique en azote ammoniacal par un traitement à l'acide sulfurique (SO^4H^2).

On se sert d'un ballon taré, en verre peu fusible, d'une capacité d'environ 150^{cc}, ayant un col de 0,15 à $0,20^c$. On y introduit $0^{gr.}5$ à $15^{gr.}$ de matière non pulvérisée, (pour les engrais généralement peu azotés, il convient de prendre $1^{gr.}$ à $1^{gr.}5$) ; on pèse ; on ajoute 20^{cc} d'acide sulfurique (SO^4H^2) pur, débarrassé de produits nitreux, ou bien titré, quant à la proportion de ces composés, par un essai préalable et 1 à $2^{gr.}$ de mercure, quelquefois un peu de paraffine pure, pour empêcher le boursouflement. Dans le cas des nitrates, on ajoute encore $1/2^{cont.\,c.}$ d'huile qui donnera, avec SO^4H^2, l'anhydride sulfureux (SO^2) nécessaire à la réduction de l'acide azotique (AzO^3H). — L'addition de $2^{gr.}$ d'anhydride phosphorique (P^2O^5) abrège la durée de l'opération.

Le ballon est disposé, le col incliné, sur un bain de sable et chauffé, d'abord doucement, puis plus fortement.

On a proposé, pour les substances dont tout l'azote ne se transforme pas en AzH^3 par le traitement ci-dessus, et qui ne donnent pas d'acide azotique libre (AzO^3H), en présence de SO^4H^2, l'addition du double de leur poids de sucre et, pour les nitrates ou leur mélange avec d'autres dérivés de l'azote, d'ajouter à la matière environ 3 fois son poids d'acide benzoïque ($C^6H^5CO^2H$).

La température est maintenue à 150°-300°, jusqu'à ce que le liquide soit devenu limpide et clair, mais non nécessairement décoloré, soit pendant 2 heures environ, plus longtemps si l'on

n'a pas ajouté d'anhydride phosphorique (P^2O^5); pour les engrais ordinaires, 1/2 heure suffit en général. Puis, on éloigne le brûleur et on ajoute, par petites portions, dans le liquide chaud, 0gr·1 à 0,2 décigrammes de permanganate de potasse ($Mn^2O^8K^2$). Dans le ballon refroidi, on introduit environ 20cc d'eau, puis on décante la liqueur dans un ballon à distiller de 600-800cc, on y ajoute les eaux de lavage du précédent et environ 80cc d'une solution de soude caustique (NaHO) à 30 %, de façon à sursaturer l'acide, puis 2 ou 3 fragments de zinc de la grosseur d'un pois et 6 à 7cc d'une solution saturée de sulfure de sodium (Na^2S). Le volume total du liquide sera de 200 à 250cc environ.

On adapte, au ballon, un réfrigérant ordinaire (1), ou mieux le réfrigérant Schlœsing-Aubin, et on distille doucement; l'opération dure environ 3/4 d'heure. L'ammoniaque (AzH^3) est recueilli dans un volume donné, soit 10cc d'acide sulfurique (SO^4H^2) ou oxalique ($C^2O^4H^2$) normal; on titre, comme dans la méthode précédente.

IV. — Dosage des autres métalloïdes.

Soufre. — On chauffe un poids donné de matière avec une solution concentrée de potasse (KHO); on ajoute 2 fois le volume d'eau et on y fait passer un courant de chlore. Après oxydation, on acidule et on chasse l'excès de chlore, en chauffant; puis, on précipite la liqueur filtrée, avec le chlorure de baryum (Cl^2Ba). Le précipité de sulfate de baryte (SO^4Ba) est pesé et on en déduit la proportion de soufre.

Chlore, brome, iode. — Dans un tube à combustion de 40c, on introduit, sur une longueur de 0,08c, de la chaux (CaO) récemment calcinée et concassée, puis sur 0,12c environ, un mélange de CaO, avec la substance finement pulvérisée, enfin

(1) Il est bon de mettre à l'entrée du tube à dégagement un tampon de toile métallique fine afin d'éviter l'entraînement des gouttelettes projetées.

on termine par une colonne de 0,15c de CaO pure concassée, et dans le but de maintenir une pression constante, on adapte à l'extrémité, au moyen d'un bouchon, un tube se rendant sur la cuve à eau. On chauffe, au rouge sombre, en commençant par la partie antérieure, puis en avançant progressivement, jusqu'à l'extrémité fermée, dans l'espace de 20 minutes environ. Lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on laisse refroidir, on verse le tout dans 100 cc d'eau, à laquelle on ajoute ensuite 100cc d'eau de rinçage. On dissout la chaux, par un léger excès d'acide azotique pur (AzO^3H), on filtre et on précipite les éléments halogènes par l'azotate d'argent (AzO^3Ag). Dans le cas de la présence de l'iode, il faut, avant précipitation, faire une légère addition d'anhydride sulfureux (SO^2), pour réduire l'acide iodique (I^2O^5), puis chauffer pour en éliminer l'excès. Du poids du précipité, on déduit la proportion des éléments halogènes.

Soufre, phosphore, chlore, brome, iode. (*Carius*). — On introduit 0gr.15 à 0gr.40 de la matière et 6cont. cubes d'acide azotique (AzO^3H) (1.5), dans un tube en verre résistant de 0,40 à 0,50c, qu'on ferme à la lampe, après expulsion de l'air. On chauffe le tube, environ 2 heures, dans un étui de fer au bain d'huile ou de paraffine, à 150° pour les corps de la série grasse, à 250° — 270° pour ceux de la série aromatique. Il est prudent de ramollir, à la lampe, de temps en temps, l'extrémité effilée, afin d'expulser les gaz en excès. La réaction achevée, on caractérise et on dose les acides sulfurique (SO^4H^2), phosphorique (PO^4H^3), chlorhydrique (ClH), etc... formés, par les réactifs spéciaux.

L'addition préalable d'azotate d'argent (AzO^3Ag), dans le tube, facilite considérablement la décomposition des matières.

SOIXANTE-DIXIÈME LEÇON. — Caractères distinctifs de quelques subtances organiques et des principales fibres textiles.

Nous nous bornerons à examiner les corps suivants :

I.— Composés non azotés. — *a*) Cellulose ; matière amylacée ; dextrine ; gomme.

b) Matières sucrées. — Glucose ; sucre de canne ou de betterave ; sucre de lait.

II. — Composés azotés. — Oxamide ; urée ; gélatine ; albumine ; aniline ; toluidines.

III. — Principales fibres textiles. — Laine, soie, coton, lin.

Essais préliminaires.

1° On recherche la saveur du corps inconnu, pour savoir si l'on a un corps sucré (glucose, sucre de lait, sucre de canne).

2° On chauffe ensuite la matière, avec la potasse caustique (KHO). S'il se dégage de l'ammoniaque (AzH^3), on a un composé azoté.

Caractères distinctifs.

I. — COMPOSÉS NON AZOTÉS : 1er GROUPE

Cellulose. $(C^6H^{10}O^5)^n$. — La cellulose est un corps blanc, insoluble dans l'eau froide, l'alcool (C^2H^6O) et l'éther $[(C^2H^5)^2O]$.

Les alcalis caustiques la gonflent et, par la chaleur, donnent un dégagement d'hydrogène et d'alcool méthylique (CH^4O).

L'acide sulfurique (SO^4H^2) concentré l'attaque et la désagrège, sans la noircir ; à l'ébullition, il donne du glucose.

L'acide azotique (AzO^3H) la transforme en produits nitrés explosifs.

L'iode colore en bleu la cellulose désagrégée par les acides ou alcalis.

Matière amylacée (*fécule, amidon, etc.*) ($(C^6H^{10}O^5)^n$. — La matière amylacée, délayée dans l'eau bouillante, se transforme en empois ; l'empois se forme également dans l'eau froide, additionnée de potasse (KHO) ou de soude (NaHO). L'empois, délayé dans une grande quantité d'eau, prend, par addition d'iode, une coloration bleue intense, qui disparaît par la chaleur et reparaît par le refroidissement.

L'acide sulfurique (SO^4H^2) la charbonne à température élevée.

L'acide azotique concentré (AzO^3H) la dissout ; l'eau en précipite un composé explosif (xyloïdine).

Dextrine $(C^6H^{10}O^5)^n$. — La dextrine colore généralement, en rouge, la teinture d'iode ; sa solution aqueuse précipite par l'alcool.

Une solution de dextrine, additionnée de potasse (KHO), prend une coloration bleue foncée, par addition de sulfate de cuivre (SO^4Cu) ; à l'ébullition, elle précipite du sous-oxyde de cuivre (Cu^2O) rouge.

L'acétate de plomb ($(C^2O^2H^3)^2Pb$ la précipite en blanc, après addition d'ammoniaque (AzH^3).

Gommes. — Les gommes sont solubles dans l'eau ; la plus pure est la gomme arabique ; cette gomme très soluble est précipitée par l'alcool (C^2H^6O).

La potasse caustique (KHO) coagule la solution, qui redevient limpide par un excès de réactif.

Fondue avec KHO, la gomme dégage de l'hydrogène, en laissant un mélange de formiate (CO^2HK) et d'acétate ($C^2O^2H^3K$).

Chauffée, quelque temps, avec de l'acide azotique (AzO^3H) étendu de moitié de son volume d'eau, la gomme donne de l'acide mucique [$C^4H^4(OH)^4(CO^2H)^2$] presque insoluble dans l'eau froide et de l'acide oxalique ($C^2O^4H^2$).

L'acide sulfurique (SO^4H^2), étendu et bouillant, transforme la gomme en dextrine, puis en glucose ; l'acide, concentré et chaud, la carbonise partiellement.

Le mélange d'acides azotique (AzO^3H) et sulfurique (SO^4H^2) la change en un dérivé nitré explosif.

Le sulfate de cuivre (SO^4Cu) donne un précipité dans la solution de gomme, additionnée de potasse (KHO) ; ce précipité, insoluble dans la liqueur, est soluble dans l'eau pure.

Le sous-acétate de plomb [$(C^2O^2H^3)^2Pb + 2PbO$] produit un précipité blanc, soluble dans un excès de gomme.

2e Groupe : Matières sucrées

Glucose. $C^6H^{12}O^6 + H^2O$. — Le glucose est soluble dans l'eau ; il perd H^2O à 100° et fond à 146°.

La solution de glucose brunit lorsqu'on la chauffe avec une solution de potasse (KHO) ou de chaux (CaO).

Le sulfate de cuivre (SO^4Cu) ajouté à une solution de glucose, additionnée de KOH, donne à froid, après quelque temps, un dépôt de sous-oxyde de cuivre (Cu^2O) d'abord jaune, puis devenant rouge, en perdant son eau d'hydratation. La réaction se produit immédiatement à l'ébullition.

Les azotates de mercure ($Az^2O^5 . HgO$) et d'argent (AzO^3Ag) et le chlorure d'or (Cl^3Au) sont réduits par le glucose, à l'ébullition.

L'acide sulfurique (SO^4H^2) concentré ne charbonne pas le glucose. L'acide azotique (AzO^3H) bouillant le change en acide oxalique ($C^2O^4H^2$).

Le glucose est précipité par l'acétate de plomb $(C^2H^3O^2)^2Pb$.

Sucre de canne ou de betteraves. $C^{12}H^{22}O^{11}$. — Le sucre est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 160°, perd de l'eau à 210° — 220° et se charbonne à température plus élevée.

La dissolution de sucre n'agit ni sur la potasse (KHO), ni sur la solution cupropotassique, à moins d'avoir été bouillie, pendant quelques minutes, avec une très petite quantité d'acide chlorhydrique (ClH) ; elle se transforme alors, en un mélange de glucose et de lévulose.

Le sucre humecté d'acide sulfurique (SO^4H^2) concentré se carbonise avec élévation de température.

La chaux (CaO) se dissout dans l'eau sucrée : la solution précipite par l'alcool (C^2H^6O) et se coagule par la chaleur.

L'acétate de plomb $[(C^2H^3O^2)^2Pb]$ précipite en blanc la solution de sucre.

Sucre de lait. $C^{12}H^{22}O^{11}.H^2O$. — Le sucre de lait est moins soluble dans l'eau froide que le sucre de canne, mais il se dissout aisément dans l'eau bouillante, d'où l'alcool C^2H^6O le précipite.

Comme le glucose, il réduit la solution cupropotassique, mais moins rapidement.

Le sucre de lait, comme la gomme, donne de l'acide mucique presque insoluble dans l'eau froide, par ébullition de quelques minutes avec de l'acide azotique (AzO^3H) étendu de moitié de son poids d'eau.

II. — COMPOSÉS AZOTÉS

Oxamide. —

$$\begin{array}{l} CO - AzH^2 \\ | \\ CO - AzH^2 \end{array}$$

L'oxamide est insoluble dans l'eau froide, l'alcool (C^2H^6O) et l'éther [$(C^2H^5)^2O$].

Chauffée avec la potasse caustique (KHO), elle dégage de l'ammoniaque (AzH^3) et laisse un résidu d'oxalate de potasse

$$\left(\begin{array}{l} CO-OK \\ | \\ CO-OK \end{array}\right)$$

qu'on caractérise en neutralisant la solution par l'acide acétique ($C^2O^2H^4$) et précipitant par le chlorure de calcium (Cl^2Ca).

Urée.

$$CO \begin{array}{l} \diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2 \end{array}$$

L'urée se dédouble, par les alcalis, à l'ébullition, en anhydride carbonique (CO^2) et ammoniaque AzH^3.

Chauffée seule, elle fond, puis dégage AzH^3. Chauffée avec de l'hypochlorite de chaux (Cl^2O^2Ca) ou de soude (ClONa), ou de l'hypobromite de soude (Br ONa pour 1 litre H^2O, $50^{gr.}$ NaHO, 10^{cc} brome), elle dégage de l'azote.

L'acide azoteux (AzO^2H) la transforme en CO^2 et Az.

L'acide azotique concentré (AzO^3H), exempt de vapeurs nitreuses, en précipite de l'azotate d'urée ($CH^4Az^2O.AzO^3H$).

L'acide oxalique ($C^2O^4H^2$) donne un précipité blanc, peu soluble dans un excès de réactif.

Gélatine. — La gélatine est transparente, incolore, inodore et insipide ; elle se ramollit et fond à 100°, brunit et se boursoufle à une température plus élevée, puis s'enflamme, en répandant l'odeur de la corne brûlée. Elle se gonfle dans l'eau froide ; elle se dissout, en toutes proportions, dans l'eau bouillante et se prend en gelée par le refroidissement.

La gélatine est précipitée, par le tannin et l'alcool (C^2H^6O), de sa solution aqueuse.

L'acide azotique (AzO^3H) la convertit à chaud en acide oxalique ($C^2O^4H^2$).

Maintenue à l'ébullition dans l'eau acidulée, elle se change en une matière sucrée appelée glycocolle :

$$\left(\begin{array}{l} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CO.\ OH \end{array}\right)$$

Albumine. — Substance visqueuse et filante, transparente, inodore et insipide, légèrement alcaline,, soluble dans l'eau froide. Desséchée à l'air, elle constitue une masse solide vitreuse et jaunâtre. L'albumine se coagule vers 75° ; elle devient blanche, opaque et insoluble dans l'eau.

L'albumine est précipitée par l'acide azotique (AzO^3H) étendu et par une solution de bichlorure de mercure (Cl^2Hg).

Aniline. $C^6H^5.AzH^2$. — L'aniline est précipitée, en jaune, par le chlorure de platine (Cl^4Pt). Elle prend une coloration bleu violacé par l'hypochlorite de chaux (Cl^2O^2Ca) surtout, en présence de l'éther [$(C^2H^5)^2O$] ; l'addition de quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque $(AzH^4)^2S$ à Cl^2O^2Ca y développe une coloration rose très sensible ; le phénol (C^6H^5OH) et l'hypochlorite de soude (ClONa) la colorent en bleu intense. Les sels de fer, de zinc et d'alumine la précipitent. — L'anhydride arsénique (As^2O^5), le bichlorure de mercure (Cl^2Hg), l'azotate de mercure ($Az^2O^5.HgO$), à chaud, produisent une coloration violette si l'aniline ($C^6H^5AzH^2$) contient de la toluidine ; $\left(C^6H^4{<}\begin{array}{l}CH^3\\AzH^2\end{array}\right)$, on a une coloration rouge (rosaniline). Si, à une solution de $C^6H^5.AzH^2$ dans l'acide sulfurique (SO^4H^2) étendu de son volume d'eau, on ajoute quelques gouttes d'une solution de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K^2$), on obtient une coloration bleue.

Toluidines. $C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ AzH^2 \end{cases}$.

Le chlorure de platine (Cl^4Pt) y produit un précipité jaune orangé.

L'hypochlorite de calcium (Cl^2O^2Ca) ajouté dans la solution de toluidines contenant son volume d'éther [$(C^2H^5)^2O$], y développe une coloration orange avec l'orthotoluidine (1,2), nulle avec la para (1,4), violette si le mélange renferme $C^6H^5.AzH^2$. — En ajoutant une goutte d'acide acétique ($C^2O^2H^4$), la couleur devient violette avec la méta ou l'ortho, rougeâtre avec la para.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES PRINCIPALES FIBRES TEXTILES

Solution alcaline de potasse ou de soude caustique. — (KHO) ou (NaHO).

1. — Une solution de 8 % ($d = 1{,}05$) dissout la laine et la soie, à l'ébullition, et altère, à peine, les fibres végétales ; elles les jaunit légèrement.

2. — Après une immersion de quelques minutes dans une solution alcaline de densité 1,25, la fibre de coton prend une légère teinte d'un blanc sale ou grise ; elle se contracte, devient plus dense ; ses dimensions diminuent dans le rapport de 3 à 2 ; sa section devient presque circulaire ; son affinité pour les matières colorantes est beaucoup plus grande qu'auparavant, de sorte que, dans les mêmes conditions, il se teint en nuances beaucoup plus foncées (coton mercerisé). Ce procédé n'est guère employé en pratique, à cause de la contraction considérable qu'il fait éprouver au tissu, contraction qui s'élève

à 1/15ᵉ tant en longueur qu'en largeur. Dans les mêmes conditions, la fibre de lin prend une couleur jaune ou orangée caractéristique et éprouve également une forte contraction.

Acides.

Les acides froids, en solution étendue, n'ont guère d'action sur la fibre de coton mais, à température élevée, ils l'affaiblissent d'autant plus qu'ils sont plus concentrés. Le coton débarrassé de l'apprêt par ébullition dans l'eau et immergé, pendant quelques minutes, dans l'acide sulfurique concentré devient transparent, puis se dissout ; dans les mêmes conditions, le lin reste opaque et ne se dissout pas.

L'acide azotique concentré ne colore pas les fibres végétales, mais les transforme en nitrocellulose.

La soie se dissout dans l'acide sulfurique concentré et dans l'acide chlorhydrique bouillant.

La laine est insoluble dans ces acides.

Ammoniure de cuivre ou réactif de Schweitzer.
($CuO, 4\,AzH^3$)

La solution d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque gonfle légèrement les fibres animales, dissout lentement le coton, le lin, le chanvre et la soie après quelques heures.

Ammoniure de nickel *ou solution d'oxyde de nickel dans l'ammoniaque.* Ce réactif dissout la soie et n'attaque pas la cellulose.

Tétrachlorure d'étain (Cl^4Sn). — Ce réactif, en solution bouillante, colore en noir le coton et le lin et n'a pas d'action sur les fibres animales.

Azotate de mercure. — La laine et la soie non teintes, bouillies, une demi-heure, dans une solution de ce sel se colorent en rouge amarante ; le coton et le lin ne changent pas de teinte.

Chlorure de zinc. — Une solution de chlorure de zinc (d = 1,71), à 100°, dissout la soie; l'eau la précipite de cette solution. La laine et les fibres végétales ne sont pas attaquées.

Une solution de chlorure de zinc iodé colore en bleu la cellulose, préalablement immergée, quelques secondes, dans une solution de soude caustique et lavée.

Plombate et nitroprussiate de soude. — Une solution de soude caustique (d = 1,04) bouillie avec un excès de litharge et filtrée, colore en brun la laine et les poils et ne donne aucune coloration, ni avec la soie, ni avec les fibres végétales.

La laine prend une coloration violette avec le nitroprussiate de soude, les autres fibres ne changent pas.

Teinture. — La laine a plus d'affinité que les fibres végétales pour les matières colorantes, et ces fibres en ont plus que la laine pour les oxydes métalliques ou mordants.

En immergeant, quelques instants, le tissu dont on recherche la composition, dans une solution alcaline de fuchsine et lavant ensuite, les fibres animales se colorent en rouge, tandis que les fibres végétales restent incolores.

Combustion. — Les fibres animales se recourbent et dégagent l'odeur de la corne brûlée. Les fibres végétales brûlent rapidement en laissant peu de cendres et présentent l'odeur de papier brûlé.

L'examen microscopique est le procédé le plus sûr pour reconnaître et distinguer les différentes fibres.

FIN.

TABLES ALPHABÉTIQUES

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MORDANTS ET DES PRINCIPAUX CORPS AUXILIAIRES EMPLOYÉS EN TEINTURE OU EN IMPRESSION.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES COLORANTES.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES PRODUITS MÉDICINAUX.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES PRODUITS PHOTOGRAPHIQUES.

TABLE ALPHABÉTIQUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

ERRATA

Page 20. — Les côtés des double et triple hexagones figurant les molécules du naphtalène et de l'anthracène, doivent être doublés de 2 en 2, pour représenter les doubles liaisons comme dans la molécule du phénanthrène.

Page 33. — *Oxygène.* — Au lieu de : $V = 6{,}99$, *lire* : $V = 0^{l},699$.

Page 120. — *Acide hypochloreux.* — La formule Cl^2O et les propriétés appartiennent à l'anhydride ; la préparation est celle de l'acide ClOH.

Page 164. — *Dernière ligne.* — Au lieu de : il se dégage PH^2, *lire* : il se dégage PH^3.

Page 229. — *Essai des sucres.* — On a omis les lignes suivantes :

M. Ch. Violette prépare comme suit la liqueur cupropotassique : Dans un flacon jaugé de 1 litre, on introduit 50^{grs} de lessive de soude caustique à 24° et 200^{grs} de sel de Seignette ; on chauffe au bain-marie, et quand la solution est complète, on ajoute, en agitant, une solution de $36^{grs}46$ de sulfate de cuivre cristallisé dans 140^{cc} d'eau. On complète le volume à 1 litre à la température de 15°.— 10^{cc} de cette liqueur à l'ébullition, sont décolorés par $0^{gr}.526$ de glucose ou de sucre interverti. Elle se conserve très longtemps dans des flacons bien bouchés et à l'abri de la lumière.

Page 230. — *10e ligne.* — Au lieu de : (Porrier), *lire* : (Poirrier).

Pages 316 et suivantes. — *Tableaux d'analyse.* — On a omis d'indiquer par une note qu'après « précipité soluble » ou « précipité insoluble » on suppose sous-entendu les mots : *dans un excès du réactif.*

Page 337. — *2e Méthode.* — L'équation doit s'écrire comme suit :

$$6SO^4Fe + 2CrO^3 + 3SO^3 = 3(SO^4)^3Fe^2 + Cr^2O^3$$

Page 361. — *Essai des solutions.* — 7e ligne. — L'équation est :

$$\frac{n}{m} = \frac{248}{127} \times \frac{I}{H}$$

Page 376. — *Dernière ligne.* — *Lire* : $p^{grs} = 0{,}140 - \frac{n}{200}$

LILLE, IMP. L. DANEL.

8/=

+100

9

A

